



**Universidade de
Aveiro**
2018

Departamento de Química

**Ana Margarida de
Almeida Afonso**

**Avaliação Técnica da Utilização da Corrente
de Ácido Sulfúrico Desconcentrada
Proveniente da Secagem de Cloro**



**Universidade de
Aveiro**
2018

Departamento de Química

**Ana Margarida de
Almeida Afonso**

**Avaliação Técnica da Utilização da Corrente
de Ácido Sulfúrico Desconcentrada
Proveniente da Secagem de Cloro**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e coorientação do Doutor Jorge Miguel Velho Prior, Engenheiro de Processo da Bondalti.

Dedico este trabalho aos meus pais e à minha irmã.

o júri

Presidente

Prof^a. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Eng^o. Jorge Miguel Velho Prior

Engenheiro de Processo da Bondalti

Prof. Doutor Francisco Avelino Silva Freitas

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à direção da Bondalti e ao Doutor Paulo Araújo por esta oportunidade; ao Doutor Jorge Prior pela orientação e disponibilidade; Ao Prof. Dr. Carlos Silva pela orientação e apoio; à Doutora Inês de Portugal pela disponibilidade e esclarecimentos.

Agradeço ao Diogo pela ajuda e amizade; à Eng^a Susana, Eng^o Hugo e Eng^o Fernando também pela ajuda; Ao Sr. Costa e Eng^a Cristina pela boa disposição e ambiente de trabalho.

Agradeço ao Gonçalo e ao Joaquim pela amizade, pela união que demonstraram e por todos os bons momentos.

palavras-chave

cloro-álcalis, ácido sulfúrico, absorção, reconcentração

resumo

A indústria cloro-álcalis é de grande importância no panorama da indústria química mundial e continua com perspectivas de crescimento. Sendo que mais de metade dos produtos químicos produzidos na Europa estão relacionados com esta indústria e os seus principais motores são a produção de PVC e isocianatos. A Bondalti é a segunda maior empresa a atuar neste ramo na Península Ibérica e produz cloro a partir da eletrólise da salmoura e do ácido clorídrico.

Saturado em água nas condições de operação, o cloro passa por uma série de processos para remover a humidade e outras impurezas antes do processo de liquefação. Após o arrefecimento, é feita a secagem das correntes de cloro de cada eletrólise por absorção com ácido sulfúrico concentrado a 98 % (m/m) do que resultam correntes diluídas de ácido sulfúrico a 78 % (m/m). O destino destas correntes é a venda, no entanto, a empresa pretende diminuir o número de vendas por melhoramentos no processo de tratamento do cloro, pelo consumo interno do ácido ou pela reconcentração do ácido e reutilização na secagem do cloro. Este será o tema de estudo desta tese.

Recolheu-se informação sobre reconcentração do ácido sulfúrico com a pesquisa na internet de artigos de empresas de engenharia e de patentes.

Estudaram-se possíveis aplicações para as correntes de ácido 78 % (m/m) nos processos da Bondalti.

Foram analisadas duas propostas de reconcentração do ácido sulfúrico até 96 % (m/m), em que a remoção da água do ácido a 78 % (m/m) é por evaporação sob vácuo, para redução da temperatura de ebulição. Os vapores resultantes da evaporação são condensados e, como têm uma quantidade remanescente de ácido, o destino do efluente aquoso gerado foi estudado.

A reconcentração do ácido está limitada a 96 % (m/m) por razões económicas e operacionais, havendo impacto na secagem de cloro pela utilização de ácido a 96 % (m/m) em vez de 98 % (m/m). O efeito da utilização de uma corrente de ácido de concentração inferior foi estudado, e resulta num aumento do caudal de ácido que poderia ser suportado pelos equipamentos existentes.

Analisou-se a possibilidade de obter ácido a 90 % (m/m) no processo de secagem por ser eventualmente mais interessante reconcentrar o ácido a 90 % (m/m) do que a 78 % (m/m). Chegou-se à conclusão que não seria viável devido a um aumento em cerca de 4 vezes o caudal de ácido necessário.

As torres de absorção nas secagens de cloro foram simuladas com o modelo *RadFrac* e o método de cálculo *Rate-based* que é indicado para este tipo de equipamentos por ter em conta o tipo de enchimento e de pratos que operam na fábrica e permite extrapolar para outras condições operatórias a *performance* das torres. O modelo termodinâmico escolhido foi o *ElectNRTL*, por se tratar de um sistema de eletrólitos e os parâmetros estarem disponíveis no *software* usado.

keywords

chlor-alkali, sulfuric acid, chlorine drying, reconcentration

abstract

The chlor-alkali industry is of great importance in the global chemical industry landscape and continues to grow. More than half of the chemicals produced in Europe are related to this industry and its main engines are the production of PVC and isocyanates. Bondalti is the second largest company to operate in this area in the Iberian Peninsula and produces chlorine from the electrolysis of brine and hydrochloric acid.

Saturated in water under operating conditions, chlorine undergoes a series of processes to remove moisture and other impurities prior to the liquefaction process. After cooling, the chlorine streams of each electrolysis are dried by absorption with 98 % (w/w) concentrated sulfuric acid resulting in dilute streams of 78 % (w/w) sulfuric acid. However, the company intends to reduce the number of sales by improvements in the process of chlorine treatment, by the internal consumption of the acid or by the reconcentration of the acid and reuse in the chlorine drying. This will be the subject of study of this thesis.

Information was collected on the reconcentration of sulfuric acid by internet research of patents and articles from engineering companies.

Possible applications for the 78 % (w/w) acid streams in Bondalti's processes were studied

Two proposals for the reconcentration of sulfuric acid were analyzed in detail in which the removal of water from the acid at 78 % (w/w) is by evaporation under vacuum to reduce the boiling temperature. The released vapors, are condensed and, as they have a remaining amount of acid, the destination of the generated aqueous effluent has been studied.

The reconcentration of the acid is limited to 96 % (w/w) for economic and operational reasons, with an impact on the chlorine drying by the use of acid at 96 % (w/w) instead of 98 % (w/w). The effect of using an acid stream of lower concentration has been studied, and results in an increase in the acid flow that could be supported by existing equipment.

The possibility of obtaining 90 % (w/w) acid in the drying process was analyzed because it was possibly more interesting to reconcentrate the acid to 90 % (w/w) than 78 % (w/w). It was concluded that it would not be feasible due to an increase in about 4 times the required acid flow rate.

The absorption towers in the chlorine drying were simulated with the RadFrac model and the *Rate-based* calculation method. They are suggested for this type of equipment to take into account the type of packing and of plates and to allow extrapolation to other operating conditions. The chosen thermodynamic model was the ElectNRTL because it is an electrolyte system and the parameters are available in the software.

Índice

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas.....	ix
Notação e Glossário	x
1 Introdução.....	1
1.1 Cloro.....	1
1.1.1 Propriedades Físicas	3
1.1.2 Corrosão de Materiais	3
1.1.3 Secagem do Cloro	4
1.2 Ácido Sulfúrico	5
1.2.1 Propriedades Físicas	5
1.2.2 Corrosão de Materiais	7
1.3 Utilizações do Ácido Sulfúrico Diluído na Indústria e na Empresa.....	8
1.4 Identificação de Sistemas de Reconcentração do Ácido Sulfúrico.....	9
1.4.1 Processo de Concentração por Contacto Direto	10
1.4.2 Processos de Concentração por Destilação	10
1.4.3 Processos de Concentração sob Vácuo	11
1.4.4 Concentração por Micro-ondas	12
1.4.5 Concentração por Pervaporação	13
1.4.6 Concentração por Cristalização	13
2 Caraterização do Processo	15
2.1 Eletrólise do HCl e Liquefação de Cloro	15
2.1.1 Simulação da Torre de Absorção da Secagem de Cloro	16
2.1.2 Ácido Sulfúrico Concentrado (85-90 %) Resultante da Secagem	26
2.1.3 Efeito da Variação da Temperatura do Cloro	27
2.2 Eletrólise NaCl e Liquefação do Cloro.....	27
2.2.1 Simulação da Torre de Absorção da Secagem de Cloro	29
2.2.2 Efeito da Variação da Temperatura do Cloro	31
3 Análise de Propostas de Reconcentração	31

3.1	Avaliação dos Materiais de Construção do Equipamento	47
3.2	Destino do Efluente Gerado na Reconcentração do Ácido	50
3.3	Impacto nos Processos de Secagem do Ácido Sulfúrico a 96 %(m/m)	52
3.4	Análise Económica	53
4	Conclusões	57
5	Referências	59
Anexo A	Propriedades do Ácido Sulfúrico	61
Anexo B	Curvas de Iso-corrosão para Ácido Sulfúrico.....	65
Anexo C	Evaporador do Ácido Sulfúrico	67
Anexo D	Modelo Termodinâmico para o Sistema Ácido Sulfúrico/Água.....	71
Anexo E	Modelo Termodinâmico para o Sistema Amoníaco/Ar/Água.....	73
Anexo F	Composição do Cloro	75
Anexo G	Permutadores de Calor	77

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1- Aplicações do cloro nos países da EU-27 e EFTA em 2012. ^[1]</i>	2
<i>Figura 2.1- Simulação da torre de absorção da secagem de cloro proveniente da eletrólise do HCl. ...</i>	17
<i>Figura 2.2- Simulação da Secagem do Cloro Proveniente da Eletrólise da Salmoura.</i>	29
<i>Figura 3.1-Divisão dos processos de reconcentração em várias secções.</i>	34

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1.1- Propriedades físicas do cloro^[3]</i>	3
<i>Tabela 1.2- Propriedades físicas do ácido sulfúrico.</i>	6
<i>Tabela 2.1- Teor de humidade do cloro proveniente da eletrólise do ácido clorídrico após o arrefecimento a 20, 15 e 12 °C</i>	27
<i>Tabela 2.2- Teor de humidade no cloro proveniente da eletrólise da salmoura após o arrefecimento a 20, 15 e 12 °C.</i>	31
<i>Tabela 3.1- Garantias das propostas A e B</i>	34
<i>Tabela 3.2- Resumo do equipamento principal das propostas A e B.</i>	37
<i>Tabela 3.3- Efluentes resultantes das propostas A e B.</i>	38
<i>Tabela 3.4- Especificações das utilidades usadas nos processos das propostas A e B.</i>	40
<i>Tabela 3.5- Consumo de utilidades nos processos das propostas A e B.</i>	41
<i>Tabela 3.6- Custos de investimento das propostas A e B.</i>	54
<i>Tabela 3.7- Custos de operação por 8200 horas anuais para as propostas A e B.</i>	55

Notação e Glossário

a_e	Área específica do enchimento	1/m
a_p	Área específica efetiva do enchimento	1/m
C	Constante	
d_h	Diâmetro hidráulico	m
d_p	Diâmetro nominal do enchimento	m
$F_{i,j}$	Caudal molar do componente i na corrente j	mol/h
F_r	Número de Froude líquido	
g	Aceleração da gravidade	m/s ²
h_L	<i>Liquid holdup</i>	m ³ /m ³
HTU	Altura de uma unidade de transferência de massa	m
k_i	Coeficiente de transferência de massa na fase i	m/s
M_r	Massa molecular	g/mol
P	Pressão	bar
$Q_{i,j}$	Caudal mássico do componente i na corrente j	kg/h
Re	Número de Reynolds	
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
T_e	Temperatura de ebulição	°C
T_f	Temperatura de fusão	°C
u_s	Velocidade superficial	m/s
We	Número de Weber	
Letras gregas		
e	Porosidade	
ΔT	Variação de temperatura	°C
σ_c	Tensão superficial crítica do enchimento	N/m
σ_L	Tensão superficial do líquido	N/m
μ	Viscosidade	kg/(m·s)

ρ_i Massa específica do composto i kg/m³

Índices

L Líquido

G Gás

Lista de Siglas

CD Custos Diretos

CI Custos Indiretos

CFC Custo Fixo de Capital

CTC Custo Total de Construção

FRP *Fibre-reinforced plastic*

MBAL Material da Bomba de Anel Líquido

MBD Material da Bomba de Destilado

MBP Material da Bomba de Produto

MC Material do Condensador

ME Material do Evaporador

MPCD Material do Permutador de Calor do Destilado

MPCP Material do Permutador de Calor do Produto

MTA Material da Torre de Absorção

MTD Material do Tanque de Destilado

MTP Material do Tanque do Produto

NC Não Conhecido

PFA Perfluoroalcóxico

PTFE Politetrafluoretileno

PVC Policloreto de vinil

PVDF Fluoreto de polivinilideno

VAL Valor Atual Líquido

1 Introdução

1.1 Cloro

O cloro é maioritariamente produzido pela indústria *chlor-alkali* através da eletrólise da salmoura, assim como o hidróxido de sódio e o hidrogénio. Ou em alternativa, pode ser usada a eletrólise do cloreto de potássio, obtendo-se hidróxido de potássio. No entanto, esta via utiliza-se apenas quando o produto desejado é o hidróxido de potássio devido ao preço da matéria-prima ser mais elevado. Aliada muitas vezes a esta produção, o cloro pode ser também produzido pela eletrólise do ácido clorídrico.^[1]

A produção global de cloro tem vindo a crescer. Em 2012 teve um valor estimado de 76,8 Mt. A China é o seu principal motor, com 41 % da produção, seguem-se os Estados Unidos e o Canadá com 18 % e a Europa com 16 %.^[1] Na Europa, a produção tem vindo a diminuir desde 2007, tendo passado de uma produção de 10,8 Mt nesse ano para 9,7 Mt em 2016.^[2]

Mais de metade dos produtos químicos produzidos na Europa estão relacionados com a indústria *chlor-alkali*.^[2] As primeiras aplicações do cloro foram em agentes branqueadores de têxteis e da pasta celulósica e na desinfecção da água para consumo. Atualmente, os principais impulsionadores da indústria *chlor-alkali* são a produção de PVC (policloreto de vinil) (33,3 %) e isocianatos (30,3 %), como pode ver-se no gráfico da Figura 1.1. A produção de inorgânicos (14,3 %) para desinfetantes e tratamento de águas é outra aplicação importante, visto que mais de 90 % da água na Europa é purificada para consumo usando cloro.^[2] Outras aplicações são em: compostos orgânicos, por exemplo para detergentes, tintas e lubrificantes, que representa 9,3 %; em epicloridrina, que é usado em pesticidas, resinas epóxi, entre outros e corresponde a 5 %; em clorometanos (4,6 %) para a produção de borrachas de silicone, Teflon® e cosméticos e também usado em solventes (2,9 %) para limpeza de metais.

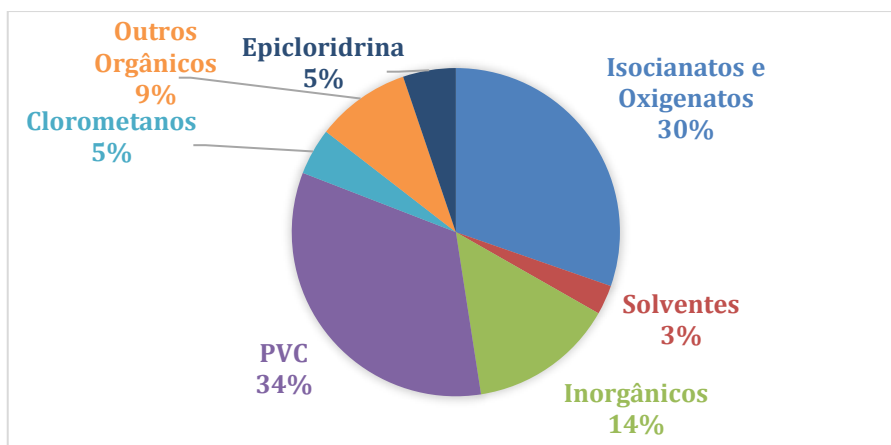
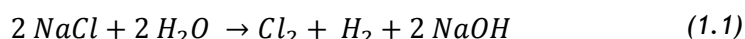


Figura 1.1- Aplicações do cloro nos países da EU-27 e EFTA em 2012. ^[1]

O processo *chlor-alkali* consiste em fazer passar corrente elétrica através de uma solução de cloreto de sódio, obtendo-se o cloro e, como produtos secundários, o hidrogénio e a soda cáustica segundo a reação química seguinte. ^[2]



Na eletrólise, por tecnologia de membranas, uma membrana permeável a catiões separa o ânodo do cátodo. A salmoura é introduzida apenas no compartimento do ânodo onde se obtém o cloro gasoso. Os iões de sódio migram através da membrana para se aliarem aos iões OH^- que se formam no cátodo. Deste modo, produz-se uma solução muito concentrada de soda cáustica como efluente no cátodo. ^[3]

A maioria do cloro é usada na cloração de compostos orgânicos, onde apenas uma pequena parte do cloro fica incorporada no produto final e o restante resulta em ácido clorídrico. Acontece que o mercado para este produto está saturado e geralmente não apresenta previsões de crescimento. Com o seu preço sob pressão, nem sempre a sua venda não é uma opção viável. Assim, a obtenção de cloro pela eletrólise do ácido clorídrico torna-se uma solução e uma alternativa ao processo *chlor-alkali*. Além do cloro, também se obtém o hidrogénio como produto secundário segundo a reação seguinte.



Geralmente é alimentado à célula de eletrólise ácido clorídrico com uma concentração de cerca de 22 %(m/m) em dois circuitos diferentes, no cátodo e no

anólito. Durante a eletrólise, por tecnologia de diafragma, o cloro e hidrogénio são produzidos. O diafragma separa o ânodo do cátodo para que estes produtos não se misturem. Como resultado, a concentração do ácido é reduzida a cerca de 17 %(m/m) e ocorre um aumento de temperatura. Uma parte deste ácido é concentrada a cerca de 30 %(m/m) e é recirculada juntamente com o ácido a 17 %(m/m) para a célula. ^[3]

1.1.1 Propriedades Físicas

O cloro é um gás amarelo esverdeado (a 1 atm e 0 °C), tem uma cor amarela no estado líquido e forma cristais rômnicos de cor amarela no estado sólido. ^[3] Na Tabela 1.1 apresentam-se algumas propriedades físicas do cloro, como a sua massa molecular, as suas temperaturas de fusão e ebulição e a sua massa específica.

Tabela 1.1- Propriedades físicas do cloro ^[3]

M_r	70,906	(g/mol)
T_f (1 atm)	-100,98	(°C)
T_e (1 atm)	-34,05	(°C)
ρ_{gas} (0 °C , 1 atm)	3,213	(kg/m ³)

O cloro húmido, quando arrefecido, forma hidratos com a fórmula Cl_2nH_2O , onde n é um valor entre 7 e 8. À pressão atmosférica, os hidratos formam-se a 9,6 °C. ^[4]

1.1.2 Corrosão de Materiais

A seleção dos materiais de construção para o processamento de cloro é muito importante, uma vez que os materiais dos equipamentos e do *piping* (tubagens, válvulas, etc.) devem ser resistentes ao cloro e a compostos com cloro (como o ácido clorídrico, hipoclorito de sódio, etc.) nas condições de operação. Os requisitos variam muito entre as secções do processo, pois existe uma distinção entre cloro húmido e cloro seco em relação a este tópico.

O aço de carbono é o material mais utilizado para cloro gasoso seco (conteúdo mássico de água inferior a 20 mg/kg). Podem também ser utilizados ferro, *stainless steel*,

níquel, cobre, latão, bronze e chumbo. No entanto, o cloro ataca os metais a temperaturas elevadas, pelo que a temperatura de operação recomendada é inferior a 120 °C. Para temperaturas superiores (350-500 °C) são adequadas ligas de níquel como o *Monel* e *Hasteloy C*. O cloro seco reage violentamente com o titânio, por isso, nunca deve ser utilizado. ^[4]

A presença de humidade (mesmo em pequenas quantidades) causa a corrosão da maioria dos metais, com exceção do tântalo do titânio e da platina. No geral, os materiais orgânicos são resistentes ao cloro húmido, podendo ser utilizados PVC, resinas de poliéster e *Fibre-reinforced plastic* (FRP) a baixas pressões e temperaturas. O politetrafluoretileno (PTFE) e Fluoreto de polivinilideno (PVDF) apresentam resistência até temperaturas mais elevadas, 140 e 200 °C, respetivamente. ^[5]

Para o cloro líquido são geralmente usados *nonalloyed carbon steel* e *cast steel*. Podem ser aplicados em partes mais específicas metais como cobre, prata, chumbo e tântalo. No entanto, metais como o zinco, alumínio e titânio não podem ser utilizados. ^[3] Assim como, materiais orgânicos como PVC, resinas de poliéster ou silicones também não podem ser aplicados. ^[3]

1.1.3 Secagem do Cloro

Na Bondalti, o cloro é produzido através da eletrólise da salmoura e do ácido clorídrico.

O cloro líquido para uso comercial deve ter uma pureza de 99,5 %, um conteúdo em água menor que 0,005 %(m/m) e um conteúdo em sólidos inferior a 0,02 %(m/m). ^[3] O cloro proveniente da eletrólise do NaCl está saturado em água nas condições de operação e contém sais, principalmente cloreto de sódio. Já o cloro proveniente da eletrólise do HCl está saturado em água e ácido clorídrico. Antes da compressão e liquefação, ambas as correntes de cloro passam por uma série de processos para purificação descritas no Capítulo 2.

O cloro é arrefecido primeiro em dois estágios, fazendo com que parte da água condense e absorva o ácido clorídrico presente na corrente gasosa, no caso da eletrólise do ácido clorídrico, e os sais provenientes da salmoura, no caso da eletrólise da salmoura. Seguidamente, é feita a secagem das correntes de cloro de cada eletrólise por absorção

com ácido sulfúrico concentrado a 98 %(m/m). Dos processos de secagem resultam correntes diluídas de ácido sulfúrico a 78 %(m/m).

O destino destas correntes de ácido diluído é a venda. No entanto, a empresa pretende diminuir o número de vendas, que poderá ser conseguido por melhoramentos no processo de tratamento do cloro, pelo consumo interno do ácido ou pela reconcentração do ácido e reutilização na secagem do cloro. Este será o tema de estudo desta tese.

1.2 Ácido Sulfúrico

O ácido sulfúrico é um dos químicos industriais mais importantes, é o mais produzido e utilizado em todo o mundo, pode-se dizer que o consumo *per capita* do ácido sulfúrico mede o desenvolvimento industrial de um país. A maior aplicação é na produção de ácido fosfórico, usado na produção de fertilizantes de fosfato. Outras aplicações são em refinarias (para remoção de impurezas da gasolina e de outros óleos), pigmentos, decapagem de aço, extração de materiais não férreos, produção de explosivos, detergentes, plásticos e fibras sintéticas. ^[3]

O ácido sulfúrico era tradicionalmente produzido a partir do enxofre elementar da pirite (FeS_2). ^[3] O primeiro passo deste processo é a queima do enxofre, onde há a liberação de dióxido de enxofre (SO_2). Posteriormente, este gás é oxidado, formando o trióxido de enxofre (SO_3), que, por fim, sofre uma reação com a água, formando uma solução aquosa de ácido sulfúrico. ^[6] Contudo, a produção tem vindo a ser substituída pelas indústrias de metais não férreos (minérios que contêm sulfetos de cobre, zinco ou chumbo), e que pelo processamento metalúrgico geram gases com concentrações de SO_2 suficientes para produzir ácido sulfúrico. ^[3]

1.2.1 Propriedades Físicas

O ácido sulfúrico é um líquido viscoso de aspeto oleoso, incolor, ligeiramente turvo e que não tem odor. Na Tabela 1.2 encontram-se propriedades como a sua massa molecular e temperaturas de fusão, ebulição e massa específica para o ácido com 98 %(m/m) de concentração.

Tabela 1.2- Propriedades físicas do ácido sulfúrico.

M_r	98,08	(g/mol)
T_f (1 atm)	10	(°C)
T_e (1 atm)	339	(°C)
ρ (20 °C, 1 atm)	1,84	g/cm ³

Este composto é solúvel em água. As propriedades físicas da solução de ácido sulfúrico são dependentes da sua concentração, da temperatura e da pressão.

A massa específica do ácido aumenta com a concentração, a uma temperatura constante: a 20 °C varia entre 1,6692 e 1,8361 g/cm³ na gama de 75-98 %(m/m). Dada uma concentração, a massa específica diminui com a temperatura: para 98 %(m/m) varia entre 1,8361 e 1,7976 g/cm³ na gama de 20-60 °C. A Tabela A.1 apresenta a massa específica da solução de ácido sulfúrico em função da sua temperatura e concentração.

O ácido sulfúrico é um líquido viscoso. O ácido 98 %(m/m) tem uma viscosidade de cerca de 24 cP e a 78 %(m/m) cerca de 17 cP, à temperatura de 20 °C e 1 atm, como se pode ver no gráfico da Figura A.1. Como comparação, a água tem uma viscosidade de 1 cP a 20 °C e 1 atm. Para uma temperatura constante, a viscosidade do ácido aumenta com a concentração, no entanto, existe um máximo entre a gama de 80-90 %(m/m), mais acentuado para temperaturas entre 10 e 20 °C.

A temperatura de ebulição aumenta de forma exponencial com a concentração do ácido (Figura A.3). No diagrama de equilíbrio líquido-vapor da solução de H₂SO₄ (Figura A.2) verifica-se que até uma concentração de cerca de 70 %(m/m) a concentração de H₂SO₄ nos vapores em ebulição é muito reduzida e começa a aumentar de forma abrupta quando a concentração da solução é superior a 85 %(m/m).^[7] À pressão atmosférica, a mistura de H₂SO₄ e água apresenta um ponto azeotrópico a 339 °C com uma concentração de 98,3 %(m/m).^[3] Sob vácuo (0,1 bar), para a mesma concentração de ácido, a temperatura de ebulição baixa mais de 100 °C, para cerca de 230 °C, como pode ver-se na Figura A.3.

A diluição do ácido sulfúrico é uma reação exotérmica. Por exemplo, a diluição do ácido de 98 %(m/m) para 78 %(m/m) liberta 142 BTU/lb (333 kJ/kg) segundo a Figura A.6.

Este composto é termicamente estável. Nas condições ambiente, praticamente não ocorre a sua vaporização. A sua decomposição térmica ocorre apenas a temperaturas superiores a 340 °C formando-se trióxido de enxofre e água. O ácido sulfúrico dissolve qualquer quantidade de SO₃ formando *oleum*, cuja concentração é expressa em %(m/m) de SO₃ em 100 %H₂SO₄.

1.2.2 Corrosão de Materiais

Em processos que envolvem este composto, a escolha dos materiais e equipamentos depende da concentração do ácido, da temperatura, e outros fatores como a presença e tipo de impurezas.

Em concentrações elevadas, maior que 90 %(m/m), o ácido sulfúrico tem propriedades oxidantes e reage com agentes redutores e combustíveis, provoca a ignição de materiais orgânicos, carboniza o açúcar e a madeira. O aço carbono é o material preferencialmente usado em concentrações entre 88 e 99,5 %(m/m) e temperaturas inferiores a 50 °C, não causando praticamente danos ao aço carbono (Figura B.2). Os *austenitic stainless steels* são ligas de ferro, cromo e níquel que apresentam boa resistência ao ácido sulfúrico muito concentrado a elevadas temperaturas, superiores a 100 °C, (Figura B.3).^{[8] [9]} O tântalo apresenta boa resistência, mas devido ao seu preço elevado é utilizado apenas em aplicações onde são exigidas altas temperaturas, superiores a 150 °C.^[10]

Caminhando para concentrações inferiores, o ácido adquire propriedades de redutor e dissolve a maioria dos metais, tais como ferro, zinco, entre outros, libertando hidrogénio com risco de explosão por mistura com o ar. A velocidade de corrosão dos metais está relacionada com a solubilidade dos respetivos sulfatos em função da concentração do ácido e da temperatura.^[3]

Com ácidos diluídos são preferencialmente utilizados plásticos como o polipropileno, o PVC e o polietileno. O PVC é apropriado para concentrações inferiores a 78 % e temperaturas inferiores a 50 °C, o polipropileno para concentrações inferiores a 90 % e temperaturas inferiores a 80 °C. O PTFE é o plástico que apresenta resistência à corrosão numa maior gama de concentrações e temperaturas, podendo ser utilizado em

temperaturas superiores a 100 °C com ácido muito concentrado. Na Figura B.1 do Anexo B podem ver-se curvas de iso-corrosão de vários plásticos para o ácido sulfúrico.

Um fator que aumenta a corrosividade do ácido é a presença de impurezas como é o caso do cloro^[3]. A presença de iões de cloro causa um fenómeno de corrosão designado por *pitting*. O que ocorre é a dissolução localizada e acelerada do metal por consequência do desgaste da camada protetora na superfície do mesmo. Apesar de este tipo de corrosão ter uma visibilidade muito reduzida na superfície do material, tem impacto no seu interior causando perfurações e consequentes fugas.

1.3 Utilizações do Ácido Sulfúrico Diluído na Indústria e na Empresa

O ácido sulfúrico é um dos compostos químicos mais utilizados na indústria química. A maior parte das suas aplicações são consideradas indiretas e pode ser aplicado na sua forma concentrada ou diluída. Neste capítulo, tentam encontrar-se aplicações para o ácido sulfúrico diluído.

Uma aplicação conhecida e importante do ácido sulfúrico diluído é como eletrólito em baterias recarregáveis de chumbo-ácido usadas em automóveis, com uma concentração de 30 %(m/m).^[3]

O ácido sulfúrico possui também aplicação no tratamento de superfícies de metais. Por exemplo, na decapagem do aço carbono, é utilizado ácido sulfúrico sob aquecimento em concentrações entre 10 e 20 %(m/m). O zinco é tratado à temperatura ambiente com ácido sulfúrico em concentrações de 3 a 10 %(m/m) acrescido de aditivos.

Nas indústrias de celulose, o ácido sulfúrico é utilizado como catalisador na hidrólise da celulose em concentrações entre 0,5 a 10 g/mL, em temperaturas que variam entre 140 a 300 °C.^[11]

Devido às suas características ácidas, o ácido a 78 %(m/m) pode ser usado para tratamento de esgotos e neutralização de efluentes alcalinos.

Na Bondalti, a acidificação da salmoura é feita com ácido clorídrico. O ácido sulfúrico diluído, proveniente da secagem do cloro, poderia ser utilizado nesta operação.

A quantidade de ácido sulfúrico a 78 %(m/m) equivalente à quantidade de ácido clorídrico a 32 %(m/m) é 237 kg/h. No entanto, pela reação de neutralização do ácido sulfúrico adicionam-se sulfatos à salmoura e a concentração destes está limitada a cerca de 8 g Na₂SO₄/kg salmoura. Isto reduz a quantidade de ácido sulfúrico que pode ser usado para este efeito a cerca de 7 kg/h.

Outra aplicação do ácido sulfúrico a 78 %(m/m) é na regeneração das colunas iônicas, na instalação industrial, onde é utilizado ácido clorídrico. Nestas pode ser utilizada uma quantidade de ácido sulfúrico de cerca de 33 kg/h.

Na regeneração das colunas de desmineralização catiónicas poderiam ser utilizados 102 kg/h de ácido.

No entanto, no caso da aplicação nas colunas de regeneração iônicas e de desmineralização catiónicas há necessidade de remover a 100 % o cloro do ácido, o que se apresenta de difícil exequibilidade.

Podem ainda ser enviados para a ETAR juntamente com outro efluente 32 kg/h. Além dos sulfatos de sódio, podem também formar-se sulfatos de cálcio. Pela mistura com 650 m³ de efluente resultaria, no máximo, uma concentração de sulfatos de cálcio de 0,13 g/100 mL, que é inferior à sua solubilidade (0,24 g/100 mL, 20 °C), logo não haveria problemas de ocorrer a sua precipitação.

No total, apenas cerca de 40 kg/h de ácido sulfúrico poderiam ser aplicados entre as hipóteses analisadas, pois a remoção do cloro no caso das colunas de regeneração iônicas e de desmineralização catiónicas não é viável. Esta quantidade não é suficiente para escoar todo o ácido produzido.

1.4 Identificação de Sistemas de Reconcentração do Ácido Sulfúrico

O ácido sulfúrico diluído produzido na secagem de cloro necessita de ser consumido noutro processo com menor exigência de concentração. Pode também ser reconcentrado ou neutralizado, se efluente.

A reconcentração do ácido sulfúrico permite obter um produto de qualidade, no entanto, como o preço do ácido sulfúrico é baixo qualquer processo de regeneração se

torna economicamente não atrativo por si. ^[12] O interesse económico resulta da necessidade de dar um destino ao ácido sulfúrico produzido.

Os principais problemas relacionam-se com os custos associados à energia necessária para remover a água e com a corrosão dos materiais. ^[12] A temperatura de ebulição no ponto azeotrópico (339 °C) é muito elevada e o ácido torna-se muito corrosivo para quase todos os materiais. A estas temperaturas, a utilização de vapor ou óleo como fluido de aquecimento não é economicamente viável. A pesquisa bibliográfica permitiu identificar alguns processos de concentração do ácido que são posteriormente descritos. Os processos identificados foram reconcentração por contacto direto, por destilação, destilação sob vácuo, pervaporação, cristalização e por aquecimento com micro-ondas.

1.4.1 Processo de Concentração por Contacto Direto

Este processo envolve a concentração do ácido sulfúrico por aquecimento com contacto direto com gases de combustão. Os gases são introduzidos a 600 °C num tubo imerso no ácido, que circula em contracorrente através de uma série de tanques arrançados em cascata. O concentrador está subdividido em duas câmaras. Na primeira, são introduzidos os gases de combustão e dela sai o ácido concentrado a 93-96 %. Os gases são arrefecidos pela evaporação da água e absorvem simultaneamente o vapor de água, saindo a cerca de 250 °C. De seguida, passam para a segunda câmara onde contactam com o ácido em contracorrente e saem da mesma a cerca de 180 °C. Depois, entram num tanque onde é também introduzida a corrente de ácido diluída para ser pré-aquecida. ^[3]

Uma desvantagem deste processo é a quantidade gerada de gás contaminado com ácido sulfúrico (cerca de 75-200 mg/m³) e que tem de ser posteriormente tratada, por exemplo, numa torre de absorção.

1.4.2 Processos de Concentração por Destilação

Neste processo, o ácido sulfúrico de concentração superior a 70 %(m/m) é alimentado a uma coluna de destilação, que fica por cima de um evaporador. O evaporador está suspenso numa fornalha e é aquecido por gases de combustão com uma temperatura de cerca de 1100 °C. Dentro deste tanque, o ácido sulfúrico em ebulição, a cerca de 330 °C e à pressão atmosférica, é mantido com uma concentração superior a 95 %. Os vapores libertados pela ebulição sobem para a coluna e encontram-se com o

ácido sulfúrico diluído (mais frio) que circula no sentido descendente. Os vapores contêm uma grande quantidade de ácido sulfúrico que condensa ao longo dos pratos e desce para o evaporador. ^[3] ^[13] Consegue obter-se um ácido com uma concentração de cerca de 96 %

Os vapores que saem do topo da coluna contêm cerca de 1 % de ácido sulfúrico, a uma temperatura de 130 °C.

Neste processo há um maior consumo de energia em relação ao processo por contacto direto, mas tem a vantagem de se reduzir o efluente gasoso contaminado, que é necessário tratar.

1.4.3 Processos de Concentração sob Vácuo

A concentração do ácido a 96 %(m/m) necessita de uma temperatura elevada, cerca de 330 °C à pressão atmosférica, que cria dificuldades pelo consumo energético e pela escassa variedade de materiais disponíveis que são compatíveis com o ácido sulfúrico nas condições de operação.

Operar o sistema de concentração sob vácuo permite reduzir significativamente a temperatura de ebulição. O gráfico da Figura A.3 mostra a temperatura de ebulição do ácido sulfúrico em função da sua concentração para as pressões de 1, 0,1 e 0,01 bar. Como se pode ver, operando o sistema a 100 mbar consegue-se uma redução da temperatura de ebulição até cerca de 230 °C. Isto significa uma diminuição de cerca de 100 °C relativamente aos processos que operam à pressão atmosférica.

Este tipo de processo é o mais utilizado atualmente e é muito semelhante entre as várias empresas pesquisadas.

O ácido sulfúrico com uma concentração de cerca de 78 % é alimentado a uma torre de absorção onde circula em contracorrente com os vapores libertados por um evaporador. À semelhança do que ocorre no processo de concentração por destilação descrito, este contacto gás-líquido permite pré-aquecer o líquido e remover o ácido existente nos vapores por condensação. Estes vapores saem pelo topo da torre e são posteriormente condensados. ^[7] ^[14]

A diferença entre os processos das várias empresas reside, por exemplo, no tipo de utilidade usada para o aquecimento no evaporador (eletricidade, vapor ou óleo). Fazendo a simulação de um evaporador em *AspenPlus*, descrita no Anexo C, verifica-se que para

concentrar o ácido a 96 %(m/m), a uma pressão de 100 mbar, são necessários 1189 kJ/kg de ácido diluído.

Com vapor a 20 bar(g), operando o sistema a uma pressão de 100 mbar, consegue-se atingir uma concentração de 96 %(m/m), como pode ver-se no gráfico da Figura A.4.

Outra diferença está na alimentação do ácido diluído que pode ser à temperatura ambiente ou pode ser pré-aquecido antes de entrar na torre de absorção, o que permite reduzir os gastos energéticos. Pode ser aquecido com vapor ou, mais economicamente, por integração energética com a corrente quente de ácido que sai do evaporador.

No Capítulo 3 é feita a análise detalhada de duas propostas de reconcentração sob vácuo.

1.4.4 Concentração por Micro-ondas

Este processo faz uso da radiação micro-ondas para concentrar o ácido sulfúrico diluído, evaporando a água. A patente *US 4671951* refere que este método permite concentrar o ácido com concentrações desde 20 até 97 %(m/m).

Uma corrente de ácido com uma concentração de 70 %(m/m) e um caudal de 1,8 kg/h é introduzida num reator, onde é concentrada até 93,8 %(m/m) por uma radiação com uma frequência de 2450 MHz e uma potência de 740 W. A patente refere que mais de 90 % da energia da radiação é absorvida e que se atinge uma temperatura de 292 °C. ^[12]

De modo a comparar este processo com os anteriores, calculou-se a energia necessária para concentrar a mesma quantidade de ácido à pressão atmosférica e sob vácuo, utilizando o AspenPlus®. À pressão atmosférica obtém-se que são necessários cerca de 756 W, e atinge-se uma temperatura de 295 °C, valores um pouco superiores aos referidos pela patente. Sob vácuo, são necessários apenas cerca de 623 W, com uma temperatura de ebulição de 210 °C.

Uma vantagem de usar radiação micro-ondas é que esta é absorvida uniformemente pelo ácido, permitindo uma transferência de calor mais eficiente que num evaporador, onde a transferência ocorre por contacto entre superfícies.

Além de concentrar o ácido, o processo também permite reduzir o conteúdo de cloro, neste caso de 6 para 3 ppm.

1.4.5 Concentração por Pervaporação

Mais recentemente, têm sido desenvolvidos processos de separação usando membranas poliméricas. A patente *US 7976710 B2* descreve uma invenção que combina osmose inversa com pervaporação.

O ácido diluído é primeiramente processado através de uma membrana polimérica como a Nafion® (membrana de álcool polivinílico reticulado), formando um primeiro retido com uma concentração superior. Este primeiro passo é adequado para ácidos muito diluídos, com uma concentração inferior a 25 %(m/m). De seguida, o primeiro retido é processado numa segunda membrana, num processo de pervaporação, formando um segundo retido de concentração mais elevada que o primeiro. A alimentação está à pressão atmosférica e o permeado é mantido sob vácuo, preferencialmente, entre 7 e 20 mbar e encontra-se no estado gasoso. O ácido obtido na segunda membrana tem uma concentração que poderá ser superior a 90 %(m/m).

Este segundo passo de concentração por pervaporação poderá ter interesse em ser desenvolvido como método alternativo aos processos de evaporação por aquecimento descritos para a concentração da corrente de ácido sulfúrico de 78 %(m/m). ^[15] Este processo tem a vantagem de permitir a remoção do cloro presente no ácido diluído, que causa problemas de corrosão.

1.4.6 Concentração por Cristalização

Uma solução saturada, quando arrefecida, precipita o soluto na sua forma pura, na forma de cristais que ao crescerem eliminam outras impurezas presentes na solução original. Assim, estes cristais permitem obter um produto puro. Este método baseia-se neste mesmo princípio, consiste em arrefecer o ácido sulfúrico diluído até à temperatura de congelamento. Para o ácido sulfúrico com concentração entre 74 a 94 %(m/m) a temperatura de congelamento varia entre -35 e 9 °C. Forma-se uma fase sólida e uma fase líquida, em que ambas contêm uma fase rica e uma fase pobre em ácido, depois separaram-se as regiões rica da pobre com base na sua densidade. Esta separação pode ocorrer num decantador, numa centrífuga ou numa combinação sequencial das duas. Este método permite também remover as impurezas do ácido.

Esta seria uma hipótese a desenvolver a nível industrial, alternativa aos métodos de concentração por aquecimento.

2 Caraterização do Processo

2.1 Eletrólise do HCl e Liquefação de Cloro

Descrição do Processo

O cloro é produzido no compartimento anódico dos eletrolisadores de HCl e sai saturado em água e gás clorídrico. Antes de ser comprimido e liquefeito é arrefecido e seco.

À saída da eletrólise, o cloro é arrefecido, com água de arrefecimento até uma temperatura de cerca de 40 °C, no permutador de calor 1, para o vapor de água condensar e absorver o gás clorídrico. De seguida, o cloro é novamente arrefecido num segundo permutador a uma temperatura de 15 °C, onde mais uma porção do vapor de água condensa, absorvendo o gás clorídrico.

Foi realizada a simulação do arrefecimento em AspenPlus®, Anexo F, e estima-se que o arrefecimento retire cerca de 92 % da humidade do cloro. Um maior arrefecimento iria remover uma maior quantidade de água, contudo, convém que a temperatura seja superior a 10 °C, pois o cloro húmido quando arrefecido abaixo desta temperatura forma hidratos sólidos com a fórmula $\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (onde n é um valor entre 7 e 8), que se acumulam nas tubagens e equipamentos. ^[4]

O cloro arrefecido, a 15 °C, é alimentado no fundo de uma torre de absorção para retirar a água remanescente, por contacto com ácido sulfúrico em contracorrente. A torre é constituída por uma secção de pratos e uma secção de enchimento. O Ácido sulfúrico concentrado, 98 %(m/m), é introduzido no topo da torre de absorção e desce de prato em prato e, ao chegar à secção de enchimento, é misturado com o reciclo de ácido diluído a 78 %(m/m) proveniente do fundo da torre. A mistura resultante molha o enchimento e sai pelo fundo da torre. Esta corrente desconcentrada é parcialmente recirculada ao processo após arrefecimento num permutador de calor para remover o calor gerado pela diluição do ácido. A outra parte é retirada como corrente de purga e armazenada num tanque.

Posteriormente, o cloro seco é comprimido e, de seguida, é alimentado a um liquefator. A maior parte do cloro é liquefeito e entra por gravidade para um depósito intermédio e, posteriormente, num tanque de armazenagem final. A fração de cloro não condensado no liquefator é enviada para a produção de hipoclorito de sódio.

2.1.1 Simulação da Torre de Absorção da Secagem de Cloro

Descrição da Simulação

O processo de secagem de cloro foi simulado em AspenPlus®, segundo as condições de projeto. O produto final, cloro seco, tem uma humidade inferior a 10 mg/kg, e a concentração da corrente de ácido diluído é 78 %(m/m).

Na Figura 2.1 pode ver-se o *flowsheet* da simulação. As secções de enchimento aleatório e de pratos da torre de absorção são simuladas separadamente por TOWER1 e TOWER2, respetivamente. O cloro húmido (CL2WET) é alimentado à parte inferior da secção de secagem (TOWER1), a uma temperatura de 15 °C. A corrente de cloro resultante (CL2) é alimentada no fundo da segunda secção (TOWER2) e sai pelo topo, com uma quantidade de água de cerca de 10 mg/kg. O ácido sulfúrico concentrado (ACID98) é alimentado no topo de TOWER2 e no fundo sai a corrente de ácido BOT. Esta última é misturada com o reciclo (REC2) no bloco MIX do qual resulta a corrente FEEDAC que é alimentada no topo de TOWER1. No fundo da primeira secção, sai a corrente de ácido sulfúrico diluído ACID78. Esta última corrente é dividida no bloco DIV em REC1 e TANQUE. A corrente REC1 é arrefecida a 15 °C no bloco HEATER, resultando na corrente REC2. O restante ácido diluído, TANQUE, é uma corrente de purga.

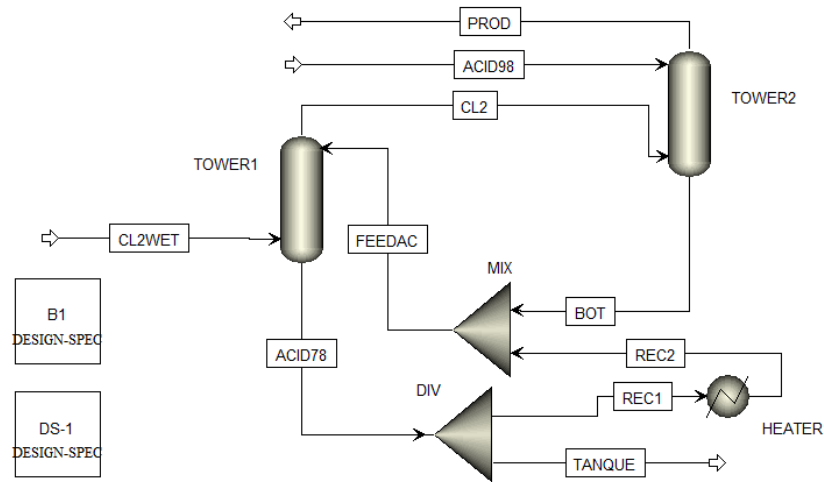


Figura 2.1- Simulação da torre de absorção da secagem de cloro proveniente da eletrólise do HCl.

A corrente de cloro de entrada, CL2WET, tem um caudal de 6700 kg/h e uma humidade de cerca de 0,4 %. O ácido concentrado, ACID98, é alimentado com uma concentração de 98 %(m/m) e um caudal de 94 kg/h.

Ao efetuar a simulação existia um problema de convergência com o reciclo. Para operar com correntes de reciclo, o simulador utiliza um recurso designado por "correntes de ligação" e as variáveis da corrente e do bloco são manipuladas de forma iterativa, até que converjam sobre os balanços de massa e energia e se obtenha uma solução. Para que o reciclo possa fechar é necessário dar uma informação adicional ao programa. Esta é dada pelo bloco DS-1, que é um bloco *designspec* e determina que as mesmas moles de ácido sulfúrico introduzidas por ACID98 saem na corrente TANQUE, Equação 2.1.

$$F_{H_2SO_4, ACID98} + F_{HSO_4^-, ACID98} + F_{SO_4^{2-}, ACID98} - F_{H_2SO_4, TANQUE} - F_{HSO_4^-, TANQUE} - F_{SO_4^{2-}, TANQUE} = 0 \quad (2.1)$$

O bloco B1 mantém a relação entre os caudais CL2WET e ACID98 de modo a que o ácido diluído tenha uma concentração de 78 %(m/m) (39 %(mol/mol)), Equação 2.2. Isto permite alterar o caudal ou a composição de entrada, corrente CL2WET, obtendo-se sempre o ácido com a mesma concentração.

$$\frac{F_{H_2SO_4, ACID78} + F_{HSO_4^-, ACID78} + F_{SO_4^{2-}, ACID78}}{F_{ACID78}} = 0,39 \quad (2.2)$$

Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico é crucial para a simulação, pois deste dependem as propriedades físicas dos componentes e é essencial que estas estejam atualizadas para que todos os cálculos possam ser uma boa aproximação da realidade. O *Aspen Properties* contém uma base de dados para componentes puros e misturas binárias, que permitem obter simulações com rigor.

No AspenPlus® os sistemas de eletrólitos devem ser tratados de forma diferente das outras misturas, porque, num sistema de eletrólitos, as espécies moleculares iónicas se dissociam parcialmente ou totalmente em iões e pode ocorrer precipitação de sais.

No processo em análise, estamos perante um eletrólito forte, o ácido sulfúrico, que se encontra ionizado em solução aquosa.

É necessário seleccionar um modelo que permita descrever a não idealidade do sistema. O modelo escolhido foi o *Electrolyte-NRTL activity coefficient model*, ELECNRTL, que, segundo a AspenPlus®, é de entre os modelos implementados o que dará melhores resultados. As propriedades físicas do líquido são descritas pelo *Electrolyte-NRTL activity coefficient model* e as propriedades do gás são descritas pelo modelo de *Redlich-Kwong*.

Com o objetivo de encontrar evidências de que o modelo ELECNRTL é adequado para simular as propriedades físicas do ácido sulfúrico, simulou-se em AspenPlus® o diagrama T-xy para o sistema binário água/ácido sulfúrico a 100 mbar, que se encontra no Anexo D. Comparando este diagrama com a Figura A.3, do Anexo A, onde se pode ver o gráfico da temperatura de ebulição do ácido sulfúrico em função da sua concentração a 100 mbar, encontrado na literatura, verifica-se que as curvas são semelhantes. Simularam-se ainda, com o modelo ELECNRTL, pontos da massa específica do ácido sulfúrico em função da sua concentração (75-98 %(m/m)) e verificou-se que coincidem com pontos obtidos na literatura (Tabela A.1) na mesma gama de concentrações.

Simulação da TOWER1

A absorção de gases é um processo no qual se remove um componente de uma mistura gasosa por contacto com uma corrente líquida onde esse componente se dissolve. Neste caso, a água é removida do cloro gasoso por contacto com ácido sulfúrico.

O modelo *RadFrac* é utilizado para simular esse fenómeno em ambas as secções da torre de absorção. Neste modelo a transferência de massa pode ser descrita por dois métodos de cálculo distintos: *Equilibrium* e *Rate-based*.

A primeira abordagem foi utilizar o método de cálculo de *Equilibrium*, para simular a secção de enchimento com um número de andares equivalente à altura de enchimento e a secção de pratos com o número de pratos de projeto. No entanto, os resultados obtidos não corresponderam ao esperado, obtendo-se um produto final com cerca de 0,02 mg/kg de água em vez de 10 mg/kg, teor desejado.

Com o objetivo de tentar compreender estes resultados, fez-se a mesma simulação, mas substituindo os dois *RadFrac* por dois *flash*, operando nas mesmas condições de temperatura e pressão. Novamente, o resultado revelou-se diferente do esperado. O *flash* corresponde a apenas um andar de equilíbrio, por isso, seria de esperar que a separação fosse ineficaz usando estes modelos, no entanto, obteve-se um conteúdo em água de 0,04 mg/kg no cloro.

Assim sendo, voltou-se à simulação com os dois *RadFrac* e tentou-se alterar a eficiência da secagem. O AspenPlus® permite usar dois tipos de eficiência diferentes: de *Murphree* e de vaporização. As eficiências podem ser definidas por andar, por componente ou por secção da coluna e são utilizadas para corrigir o equilíbrio entre fases permitindo simular resultados semelhantes ao que acontece na realidade. O AspenPlus® refere que as eficiências de *Murphree* não podem ser utilizadas quando se utilizam modelos termodinâmicos que envolvem a dissociação de eletrólitos, como é o caso. Modificando as eficiências de vaporização não se verificaram alterações nos resultados.

Após estas tentativas e pesquisa, chegou-se à conclusão de que o cálculo por *Equilibrium* não é adequado para simular a torre de absorção. Neste caso, a separação não é dada por relações de equilíbrio pois o tempo de contacto entre os fluídos não é suficiente para que o equilíbrio ocorra. O processo de absorção da água pelo ácido sulfúrico é um processo físico e ocorre devido à natureza muito higroscópica do mesmo. A separação é dada pela transferência de massa dependente da geometria e material do enchimento e dos pratos, assim como das propriedades físicas dos fluídos.

Alterou-se o método de cálculo para *Rate-based*, que é mais indicado para a simulação deste tipo de equipamentos. O *Rate-based* é um modelo complexo, que é

baseado na transferência de massa, dependente da cinética e que não assume o equilíbrio entre fases. Este método permite resultados mais realistas, pois requer especificações detalhadas do tipo de enchimento e pratos que operam na torre.

As características do tipo de enchimento e pratos são introduzidas na secção do AspenPlus® *sizing and rating*. A diferença entre os modos *sizing* e *rating*, é que o primeiro permite dimensionar o diâmetro da torre de absorção e no segundo o diâmetro é um dos parâmetros introduzidos. Como esta dimensão é conhecida, escolheu-se o modo *rating*.

Neste modo, o *software* permite escolher o tipo de enchimento e pratos contidos numa base de dados. Contudo, surge outra adversidade, os tipos de enchimento e pratos que existem nas torres de absorção real não estão disponíveis.

Para o caso do enchimento, existe, no entanto, a sua versão em metal em vez de plástico. Considerou-se a hipótese de se conseguir uma separação semelhante usando o enchimento de metal. Porém, ao comparar versões de enchimentos de metal com os de plástico de outros vendedores, verificou-se que os resultados eram diferentes e que a separação depende do material. Olhando para as correlações que descrevem a transferência de massa no enchimento, que são descritas mais à frente, verifica-se que a área interfacial específica efetiva é dependente da tensão superficial do material.

Além disso, depois de uma pesquisa verificou-se que, mesmo sendo do mesmo vendedor, as versões de um enchimento em metal e em plástico, com o mesmo diâmetro nominal, podem ter formatos que não são exatamente iguais, o que também afetará a área interfacial específica efetiva e consequentemente a separação.

O AspenPlus® permite que se utilize um modelo de enchimento USER, que possibilita a simulação de um enchimento que não se encontra na base de dados. Para tal, é necessário saber as suas características físicas: o fator característico do enchimento, a área interfacial específica e a porosidade, que neste caso são conhecidos.

Depois de completar o modelo USER com os parâmetros conhecidos, surge outra questão: ao utilizar este enchimento, o AspenPlus® obriga a que se definam as correlações pelas quais a transferência de massa é calculada. Ao passo que se for escolhido um tipo de enchimento da base de dados, o *software* já usa correlações pré-definidas. No caso de enchimentos do tipo aleatório é utilizada a correlação de *Onda et al. (1968)* ^[16] e no caso de enchimentos estruturados a de *Bravo et al. (1985)* ^[16]. No

entanto, estas podem ser alteradas por outras mais convenientes, se assim se entender. Escolhendo o enchimento USER tem de se utilizar a correlação *Generalized*, que é um modelo de correlações generalizado.

As correlações que descrevem o modelo generalizado são três: duas delas para os números adimensionais de *Sherwood*, que estão diretamente relacionados com os coeficientes de transferência de massa do gás e do líquido, e a terceira para o quociente entre a área superficial específica efetiva, a_e , e a área superficial específica do enchimento, a_p . Estas equações são dependentes de números adimensionais como o *Reynolds*, *Shmidt*, *Weber* e *Froud* e são as seguintes:

$$Sh_G = C_G \cdot Re_G^m \cdot Re_L^n \cdot Sc_G^p \cdot \varepsilon^s \cdot (1 - \varepsilon)^t \quad (2.3)$$

$$Sh_L = C_L \cdot Re_G^{m'} \cdot Re_L^{n'} \cdot Sc_L^{p'} \cdot Fr_L^{r'} \cdot \varepsilon^{s'} \cdot (1 - \varepsilon)^{t'} \quad (2.4)$$

$$\frac{a_e}{a_p} = C_a \cdot Re_G^{m''} \cdot Re_L^{n''} \cdot We_L^{q''} \cdot Fr_L^{r''} \cdot \varepsilon^{s''} \cdot (1 - \varepsilon)^{t''} \quad (2.5)$$

Os números adimensionais são dados pelas seguintes equações, em que d é uma dimensão característica e o índice f indica se é fase líquida, L , ou fase gasosa, G . As variáveis, ρ_f , u_{fs} , μ_f , σ_f , D_f e g são respetivamente a massa específica, velocidade superficial, viscosidade, tensão superficial, difusividade e a constante de aceleração da gravidade.

$$Re_f = \frac{\rho_f \cdot u_{fs} \cdot d}{\mu_f} \quad (2.6)$$

$$Fr_f = \frac{u_{fs}^2}{g \cdot d} \quad (2.7)$$

$$We_f = \frac{\rho_f \cdot u_{fs}^2 \cdot d}{\sigma_f} \quad (2.8)$$

$$Sc_f = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_f} \quad (2.9)$$

$$Sh_f = \frac{k_f \cdot d}{D_f} \quad (2.10)$$

Para utilizar as correlações é necessário introduzir no AspenPlus® o valor da constante e dos expoentes que compõe cada uma das equações.

Como determinar essas constantes e expoentes?

Este enchimento é do tipo não estruturado, por isso, a correlação de *Onda et al. (1968)* ^[16] seria a utilizada pelo AspenPlus®, por defeito, para determinar a transferência de massa.

As correlações de *Onda et al. (1968)* ^[16] para os coeficientes de transferência de massa líquido, k_L , e gasoso, k_G , e para a área interfacial específica efetiva, a_e , são as seguintes:

$$\frac{a_e}{a_p} = [1 - \exp(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)^{0,75} \cdot Re_L^{0,1} \cdot Fr_L^{-0,05} \cdot We_L^{0,2})] \quad (2.11)$$

$$k_L = \frac{0,0051}{(a_p \cdot d_p)^{0,4}} \cdot Re_L^{\frac{4}{3}} \cdot Sc_L^{-\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\mu_L \cdot g}{\rho_L}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.12)$$

$$k_G = \frac{5,23}{(a_p \cdot d_p)^2} Re_G^{0,7} \cdot Sc_G^{\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

É possível exprimir as equações dos coeficientes de transferência de massa da correlação de *Onda et al. (1968)* ^[16] em função dos números adimensionais elevados aos respetivos expoentes, tal como a forma generalizada, para poderem ser utilizadas. Contudo, a equação da área específica não é trivial de ser manipulada. É possível exprimir a exponencial por um polinómio de Taylor, de ordem 3 ou superior, no entanto, não é possível a partir dessa função exprimi-la na forma generalizada.

Procurou-se uma outra correlação que descrevesse a transferência de massa em enchimentos não estruturados. Encontrou-se a correlação de *Billet and Schultes* ^[16], descrita pelas Equações seguintes:

$$\frac{a_e}{a_p} = \frac{1,5}{\sqrt{a_p \cdot d_h}} \cdot \left(\frac{\rho_L \cdot u_L \cdot d_h}{\mu_L}\right)^{-0,2} \cdot \left(\frac{u_L^2 \cdot \rho_L \cdot d_h}{\sigma_L}\right)^{0,75} \cdot \left(\frac{u_L^2}{g \cdot d_h}\right)^{-0,45} \quad (2.14)$$

$$k_L = C_L \left(\frac{\rho_L \cdot g}{\mu_L}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{D_L}{d_h}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{u_L}{a_p}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.15)$$

$$k_G = C_G \frac{a_p^{\frac{1}{2}} \cdot D_G}{\sqrt{d_h(\varepsilon - h_L)}} \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot u_G}{a_p \cdot \mu_G} \right)^{\frac{4}{3}} \cdot Sc_G^{\frac{1}{3}}. \quad (2.16)$$

Esta é uma correlação semi-empírica que permite prever a transferência de massa entre um gás e um líquido em contracorrente, e assume que o fenómeno ocorre em estado não estacionário em ambas as fases. É adequada tanto para enchimentos do tipo aleatório como estruturado. Na base desta correlação está um modelo teórico que assume que os espaços vazios do enchimento podem ser considerados como canais verticais por onde o líquido escoar uniformemente distribuído e por onde o gás sobe em contracorrente. Na realidade, o espaço vazio do enchimento não é perfeitamente vertical e o modelo assume que os desvios do escoamento real, de ambas as fases, em relação ao teórico podem ser expressos por constantes características do enchimento.

É necessário manipular as três equações por forma a exprimi-las em função dos números adimensionais, na forma generalizada. Para utilizar a forma generalizada o AspenPlus® permite apenas escolher como dimensão característica o inverso da área interfacial específica, o diâmetro da torre de absorção ou o diâmetro equivalente do enchimento. Utilizou-se o inverso da área interfacial específica, a_p , que é um dado conhecido e característico do enchimento. O diâmetro hidráulico, d_h , relaciona-se com, a_p e com a porosidade, ε , que são conhecidas, pela seguinte equação:

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{a_p} \quad (2.17)$$

Sabendo isto, obtiveram-se as seguintes equações, em função dos números adimensionais e cuja dimensão característica é $\frac{1}{a_p}$. Considerou-se que o *liquid holdup*, h_L , é um valor constante.

$$\frac{a_e}{a_p} = C \cdot Re_L^{-0,2} \cdot Fr_L^{-0,45} \cdot We_L^{0,75} \quad (2.18)$$

$$Sh_L = C_L' \cdot Re_L^{\frac{2}{3}} \cdot Fr_L^{-\frac{1}{6}} \cdot Sc_L^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

$$Sh_G = C_G' \cdot Re_G^{\frac{3}{4}} \cdot Sc_G^{\frac{1}{3}} \quad (2.20)$$

As constantes C , C_L' e C_G' são dadas pelas seguintes equações (2.21 , 2.22 e 2.23).

$$C = 3\varepsilon^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

$$C'_L = \frac{C_L}{\sqrt{4\varepsilon}} \quad (2.22)$$

$$C'_G = \frac{C_G}{\sqrt{4\varepsilon(\varepsilon - h_L)}} \quad (2.23)$$

Os valores das constantes C_G e C_L , que dependem das características do enchimento, são desconhecidos e é necessário determiná-los para que seja possível utilizar as correlações.

A solução ideal, para obter os valores destas constantes, seria uma otimização a partir de valores experimentais de uma absorção para o mesmo sistema ácido sulfúrico/cloro/água, utilizando este mesmo enchimento. Como a torre de absorção em estudo está dividida em duas secções não é exequível fazer medições das composições entre a secção de enchimento e a de pratos, porque o processo não está preparado nem possui equipamentos para esse efeito, logo não é possível obter esses dados nas condições de operação da instalação industrial.

Existem na literatura dados experimentais para os tipos de enchimento mais comuns, contudo, para este caso após uma longa pesquisa não se conseguiu encontrar quaisquer dados. Surgiu, então, a ideia de contactar o vendedor do enchimento, que forneceu uma simulação a partir de um *software* para um sistema de absorção amoníaco/ar/água com o enchimento real.

Estes dados trouxeram uma nova esperança de se conseguir obter as correlações que descrevem o enchimento. Então, o trabalho seguinte passou por analisar todos os dados fornecidos e averiguar se seriam suficientes para determinar os parâmetros do enchimento.

A área interfacial específica efetiva, a_e , pode ser calculada a partir dos valores do HTU_G e HTU_L , que são fornecidos. Determinou-se este parâmetro pela Equação 2.24, sabendo o coeficiente de transferência de massa do gás, k_G , e a velocidade superficial do gás, u_{Gs} .

$$HTU_G = \frac{u_{Gs}}{k_G a_e} \quad (2.24)$$

Olhando para a correlação da área específica, sabendo agora a_e e a_p , pode determinar-se o valor da constante, C , sabendo os números adimensionais Re_L , Fr_L e We_L . Estes podem ser calculados, visto que todos os parâmetros necessários, ρ_L , u_{LS} , μ_L e σ_L , constam nos dados da simulação. Deste modo, obteve-se um valor da constante de 2,93, que coincide com o valor calculado através da Equação 2.21 e que depende da porosidade. Pode afirmar-se que a correlação descreve bem o quociente entre a_e e a_p .

De maneira semelhante se determinaram as constantes $C'_L = 0,47$ e $C'_G = 0,14$.

De seguida, verificou-se se as correlações descrevem o enchimento corretamente no AspenPlus®. Para tal, fez-se a simulação da torre de absorção do amoníaco usando também o modelo *RadFrac* e utilizando o enchimento USER e as correlações generalizadas. Os dados do vendedor contêm todos os dados necessários à simulação. Utilizou-se o modelo termodinâmico NRTL, que como pode ver-se no Apêndice C descreve corretamente este sistema.

Obteve-se uma concentração do amoníaco no gás à saída da torre de 24,91 mg/kg e o valor do vendedor é 24,92 mg/kg, isto representa um erro de 0,06 %. No líquido, obteve-se uma concentração de amoníaco de 29,93 mg/kg e o valor nos dados é 29,68 mg/kg, o que apresenta um erro de 0,8 %. Assim, podemos concluir que a simulação obtida com as correlações determinadas descreve bem o enchimento real.

Simulação da TOWER2

Finalmente, regressou-se à simulação da secagem de cloro em AspenPlus®. Com o enchimento simulado, mantêm-se a questão de o tipo de pratos não existir no AspenPlus®. Neste caso, não existe nenhum modelo de pratos que permita introduzir manualmente as características como se fez para o enchimento.

Utilizando pratos com o modelo de *Equilibrium*, obtém-se um conteúdo de água no cloro de 0,01 mg/kg, que é muito reduzido.

A solução que resta é escolher o tipo de pratos mais semelhante ao real, que são os do tipo *BubbleCap*, segundo a literatura. Feita a simulação, obtém-se um produto com uma concentração de 2 mg/kg, uma separação mais eficiente que o esperado. Considerando que o enchimento está corretamente simulado, corrigiu-se a simulação diminuindo o número de pratos e obteve-se um produto com 7 mg/kg, que se considerou aceitável.

2.1.2 Ácido Sulfúrico Concentrado (85-90 %) Resultante da Secagem

Uma possibilidade para o reaproveitamento do ácido sulfúrico resultante da secagem de cloro seria obter esse ácido com uma concentração mais elevada, cerca de 90 % (m/m), para que pudesse posteriormente ser concentrado a 96 % (m/m) e novamente dirigido para o processo de secagem. Este processo de reconcentração seria mais económico, essencialmente por questões energéticas, que os processos de concentração já analisados os quais partem de uma corrente a 78 % (m/m).

Posta esta hipótese, é importante averiguar qual a quantidade de ácido sulfúrico a 96 % (m/m) necessária alimentar à torre de absorção para obter uma corrente diluída a 90 % (m/m). Partindo da simulação já efetuada anteriormente conclui-se que são necessários 201 kg/h de ácido a 96 % para obter uma corrente de ácido com uma concentração de 85 %; são necessários 268 kg/h de ácido para chegar aos 88 % e 335 kg/h para chegar aos 89 %; para chegar aos 90 % são necessários 368 kg/h.

É necessário averiguar em termos de corrosão dos materiais se existe vantagem em obter o ácido numa concentração mais elevada. Considera-se que um material resistente à corrosão apresenta uma perda inferior 0,1 mm/ano, valores superiores a 0,5 mm/ano tornam-se muito críticos para a duração do equipamento. Pelo gráfico da Figura B.2 pode ver-se que utilizando aço carbono os problemas de corrosão aumentam significativamente para uma concentração superior a 78 % e até 90 %. Posto isto, elevar a concentração do ácido a concentrações dentro dessa gama está fora de questão. Uma concentração de 90 % seria boa em termos de corrosão dos materiais, no entanto, exige um caudal de ácido 96 % muito elevado, 4 vezes superior.

A hipótese de obter o ácido com uma concentração mais elevada não é viável, pois além da necessidade de adaptação dos equipamentos (bombas, permutadores de calor, etc.) a um caudal de ácido 4 vezes superior, também se aumentaria a energia necessária para reconcentrar o ácido, pois o efeito do aumento do caudal é muito superior à variação da capacidade calorífica do ácido entre uma concentração de 78 e 90 % (m/m), que sofre uma redução de apenas cerca de 0,9 vezes. ^[17]

2.1.3 Efeito da Variação da Temperatura do Cloro

A simulação da secagem do cloro foi realizada a partir dos dados do projeto. Nas condições de operação descritas no projeto, o cloro é alimentado à torre de absorção com uma temperatura de 15 °C, temperatura esta resultante do seu prévio arrefecimento após a eletrólise. No entanto, o processo da instalação industrial opera a uma temperatura superior. O cloro é arrefecido a cerca de 20 °C após a eletrólise e é alimentado à torre de absorção a esta temperatura.

Deste modo, estudou-se o efeito da temperatura de arrefecimento do cloro na sua secagem. Comparando-se a humidade existente no cloro e o caudal de ácido sulfúrico necessário na secagem, a uma temperatura de 15 e 20 °C. Comparou-se ainda com uma temperatura de 12 °C, que corresponde à temperatura mínima de arrefecimento do cloro para evitar a formação de hidratos.

De modo a saber qual a composição do cloro após arrefecimento às temperaturas de 20, 15 e 12 °C, realizaram-se simulações em AspenPlus® semelhantes à descrita no Anexo D para as diferentes temperaturas. As composições do cloro obtidas encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Teor de humidade do cloro proveniente da eletrólise do ácido clorídrico após o arrefecimento a 20, 15 e 12 °C

	20 °C	15 °C	12 °C
H ₂ O (g/kg)	5,2	3,7	3,1

Quando o cloro é arrefecido a 20 °C, para obter uma corrente de ácido diluído com 78 %(m/m) é necessário um caudal de ácido sulfúrico concentrado de 134 kg/h. Para uma temperatura de arrefecimento do cloro de 15 °C é necessário alimentar 96 kg/h de ácido sulfúrico concentrado à torre de absorção, o que corresponde a uma diminuição de cerca de 28 %. Por outro lado, o arrefecimento a 12 °C, resulta numa diminuição do caudal de ácido para 77 kg/h, reduz cerca de 43 % em relação a uma temperatura de 20 °C.

Conclui-se que diminuir a temperatura de arrefecimento do cloro abaixo de 20 °C poderia trazer reduções significativas no consumo de ácido sulfúrico concentrado, o que se traduz numa diminuição proporcional na quantidade de ácido diluído produzida.

2.2 Eletrólise NaCl e Liquefação do Cloro

A eletrólise da salmoura ocorre em dois tipos de eletrolisadores diferentes, uns são monopolares outros são bipolares. O cloro proveniente das duas eletrólises é enviado para duas linhas liquefação, A e B, que funcionam em paralelo e de forma semelhante e, ainda, para a produção de hipoclorito de sódio e de ácido clorídrico de síntese.

O cloro provém da eletrólise à temperatura de 85 °C e contém água em equilíbrio com a salmoura diluída que sai dos eletrolisadores, sais arrastados e outros gases (oxigénio por exemplo) de reações paralelas. O arrefecimento do cloro dá-se primeiro com água de arrefecimento e, posteriormente, num segundo estágio com água gelada. Parte da humidade do cloro condensa e solubiliza os sais existentes, o que permite a sua remoção do cloro. Esta corrente clorada é introduzida na salmoura. A temperatura do cloro não deve ser inferior a 12 °C, devido à formação de hidratos.

Depois de arrefecido, o cloro é filtrado e enviado para o processo de secagem. Quanto mais alta for a temperatura do cloro à entrada da secagem maior será o consumo de ácido sulfúrico e maior será o teor de humidade no cloro seco. Isto deve-se ao facto do cloro arrefecido estar saturado com água cuja quantidade aumenta com a temperatura.

A secagem é realizada em duas colunas de absorção. A primeira coluna é composta por enchimento aleatório. Neste primeiro estágio a água do cloro é retirada com ácido sulfúrico diluído, a cerca de 85 %(m/m) em contracorrente, resultando uma corrente de ácido mais diluída a 78 %(m/m). A corrente de cloro segue para o segundo estágio, uma torre de pratos, onde é seca com ácido sulfúrico concentrado a 98 %(m/m) em contracorrente. Neste estágio o conteúdo em água do cloro é insuficiente para alterar significativamente a concentração do ácido. Este ácido é misturado com a maior parte do ácido resultante do primeiro estágio e resulta no ácido a 85 %(m/m) que é bombeado para a primeira torre. A outra parte do ácido do primeiro estágio é purgada. Antes de entrar na primeira coluna o ácido é arrefecido a uma temperatura de cerca de 15 °C para remover o calor libertado pela sua diluição. Diminuir a temperatura aumenta a capacidade de absorção do ácido, contudo, uma temperatura baixa faz aumentar a sua viscosidade, como se pode ver no gráfico da Figura A.1. Para ácido a 85 %(m/m) pode ver-se que a viscosidade a 21 °C é cerca de 25 cP e que a 10 °C aumenta para cerca de 43 cP.

Isto diminui a eficiência da secagem, porque diminui o coeficiente de transferência de massa que é dependente da viscosidade.

Após este processo, o cloro seco é enviado para uma unidade de filtração e segue depois para a compressão e liquefação. Do liquefator regressa uma corrente *bypass* que é introduzida no segundo estágio.

2.2.1 Simulação da Torre de Absorção da Secagem de Cloro

O processo de secagem de cloro proveniente da eletrólise do NaCl foi simulado em AspenPlus®. Na simulação foram utilizados todos os dados de projeto: caudais, composições, temperaturas e pressões. O esquema da simulação pode ver-se na Figura 2.2.

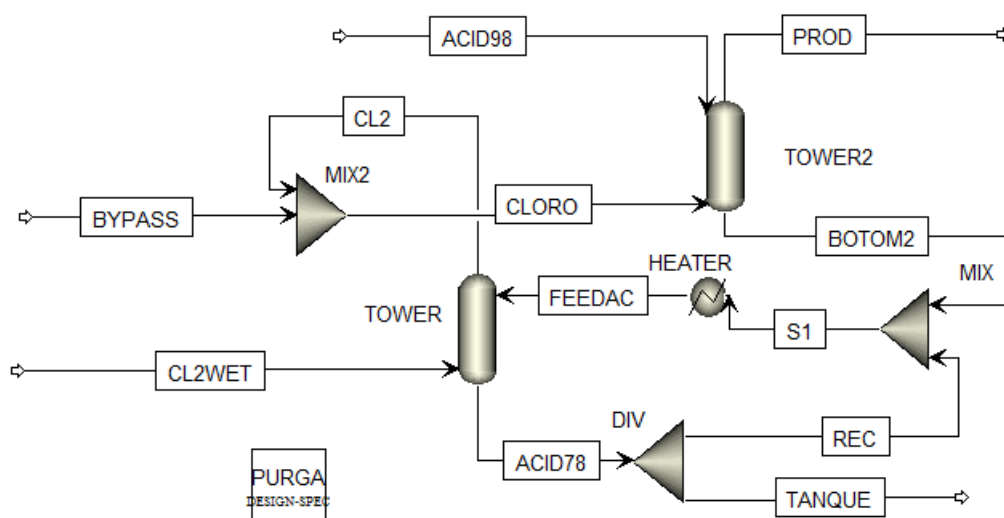


Figura 2.2- Simulação da Secagem do Cloro Proveniente da Eletrólise da Salmoura.

As duas torres de absorção que compõe o processo são simuladas por TOWER e TOWER2 que correspondem, respetivamente, à torre de enchimento aleatório e à torre de pratos.

A corrente CL2WET, de cloro húmido, é alimentada à parte inferior da primeira torre de secagem (TOWER), a uma temperatura de 15 °C. A corrente de cloro resultante (CL2) é misturada em MIX2 com uma corrente de cloro vinda do liquefator (BYPASS), a junção destas correntes é a corrente CLORO que é alimentada no fundo de TOWER2. O cloro

(PROD) sai pelo topo, com uma quantidade de água de cerca de 10 mg/kg. O ácido sulfúrico concentrado (ACID98) é alimentado no topo de TOWER2 e sai no fundo (BOTTOM2).

A corrente BOTTOM2, de ácido sulfúrico, é misturada em MIX com a corrente REC de reciclo de ácido sulfúrico diluído resultante da secagem na primeira torre. Resulta a corrente S1 que é arrefecida em HEATER a 15 °C. A corrente resultante (FEEDAC) é alimentada no topo da primeira torre. No fundo de TOWER sai a corrente de ácido diluído ACID78 e é dividida no bloco DIV na corrente de reciclo, REC, e numa corrente de purga, TANQUE.

O bloco PURGA determina que as mesmas moles de ácido introduzidas por ACID98 são purgadas na corrente TANQUE, Equação 2.25.

$$F_{H_2SO_4, ACID98} + F_{HSO_4^-, ACID98} + F_{SO_4^{2-}, ACID98} - F_{H_2SO_4, TANQUE} - F_{HSO_4^-, TANQUE} - F_{SO_4^{2-}, TANQUE} \quad (2.25)$$

Tal como na simulação da secagem do cloro proveniente da eletrólise do HCl o modelo termodinâmico utilizado foi o ELECNRTL.

Para simular as duas torres de absorção usou-se o modelo *RadFrac* com o método de cálculo *Rate-based* tal como foi explicado para o caso da simulação da outra secagem de cloro.

Neste caso, o enchimento da torre existe na base de dados. Além disso, nos dados do projeto sabe-se qual o conteúdo em água do cloro após a primeira torre de absorção.

No caso da torre de pratos, voltamos a ter o mesmo problema porque estes não estão disponíveis no AspenPlus®. Escolheu-se então o tipo de pratos mais semelhante aos reais que são os *sieve trays*. Fazendo a simulação com o número de pratos real obtém-se uma quantidade de água inferior a 10 mg/kg, então o número de pratos foi corrigido para ajustar os resultados. Retiraram-se 2 pratos e obteve-se uma composição de humidade no cloro de 14 mg/kg, que se considerou aceitável.

2.2.2 Efeito da Variação da Temperatura do Cloro

Estudou-se o efeito da temperatura de arrefecimento do cloro na sua secagem, tal como foi feito para o caso da secagem do cloro proveniente da eletrólise do ácido clorídrico. Comparou-se a humidade existente no cloro e o caudal de ácido sulfúrico necessário na secagem, para as temperaturas de 20, 15 e 12 °C

De modo a saber qual a composição do cloro após arrefecimento às temperaturas de 20, 15 e 12 °C, realizaram-se simulações em AspenPlus® semelhantes à descrita no Anexo D para as diferentes temperaturas. As composições do cloro obtidas encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Teor de humidade no cloro proveniente da eletrólise da salmoura após o arrefecimento a 20, 15 e 12 °C.

	20 °C	15 °C	12 °C
H ₂ O (g/kg)	6,2	4,5	3,7

Quando o cloro é arrefecido a 20 °C, para obter uma corrente de ácido diluído com 78 %(m/m) é necessário um caudal de ácido sulfúrico concentrado de 284 kg/h. Para uma temperatura de arrefecimento do cloro de 15 °C, é necessário alimentar 207 kg/h de ácido sulfúrico concentrado à torre de absorção, o que corresponde a uma diminuição de cerca de 27 %. Por outro lado, o arrefecimento a 12 °C, resulta numa diminuição do caudal de ácido para 170 kg/h, cerca de 40 %.

Conclui-se que diminuir a temperatura de arrefecimento do cloro abaixo de 20 °C poderia trazer reduções significativas no consumo de ácido sulfúrico concentrado, o que se traduz numa redução proporcional na quantidade de ácido sulfúrico diluído produzida.

3 Análise de Propostas de Reconcentração

Neste capítulo são analisadas duas propostas de unidades de reconcentração do ácido sulfúrico diluído que permitem a sua reutilização nas torres de secagem de cloro. Ambas as propostas apresentam um sistema de reconcentração por evaporação sob vácuo com uma torre de absorção montada sobre o evaporador. Conceptualmente, as duas propostas são semelhantes e com resultados similares. No entanto, importa analisá-las em detalhe: as suas diferenças, os pontos fortes e fracos de cada uma, assim como, avaliar todas as questões relacionadas com os principais problemas deste tipo de processo, os custos associados à energia necessária e a corrosão dos materiais.

As propostas A e B prometem os resultados apresentados na Tabela 3.1 a partir a corrente de *design*, “entrada”. Essa corrente corresponde à alimentação de ácido sulfúrico (320 kg/h) e tem uma concentração de 78 %(m/m). Na proposta A, o ácido tem um teor de cloro de 20 ppm e na proposta B é requerido um teor de 10 ppm. À saída, o ácido sulfúrico tem uma concentração de 96 %(m/m) e o teor de cloro diminui para 10 ppm na proposta A, na proposta B o valor não é especificado.

O ácido sulfúrico diluído, resultante da secagem de cloro, contém cerca de 40 ppm de cloro. Em ambas as opções é necessário reduzir esta concentração, sendo que a proposta B é mais exigente. A redução da concentração de cloro pode ser feita numa torre de enchimento por desabsorção, no entanto, esta não está incluída em nenhuma das propostas. Este passo é crucial para evitar problemas de corrosão nos equipamentos, pois a presença de cloro causa um fenómeno de corrosão designado por *pitting*. O que ocorre é a dissolução localizada e acelerada do metal por consequência do desgaste da camada protetora na superfície do mesmo. Apesar deste tipo de corrosão ter uma visibilidade muito reduzida na superfície do material, tem impacto no seu interior, causando perfurações e consequentes fugas.

Tabela 3.1- Garantias das propostas A e B

	Proposta A		Proposta B	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Caudal (kg/h)	320	259	320	260
T (°C)	25	40	20	<40
P (bar(g))	3,0	2,0	2,5	3,0
Composição				
H ₂ SO ₄ % (m/m)	78	96	78	96
Cl ₂ (ppm)	20	10	10	NC

Na proposta A é referida a existência de um estudo HAZOP para garantir a segurança e facilidade de operação do sistema. Este é reconhecido por permitir identificar os potenciais desvios ao *design* do processo, bem como adversidades de operação e encontrar soluções adequadas para os mesmos. Embora igual estudo tenha, eventualmente, sido realizado ao processo da proposta B, isso não é referido.

De seguida, descrevem-se os processos das duas propostas. É feita uma divisão, segundo o esquema da Figura 3.1.

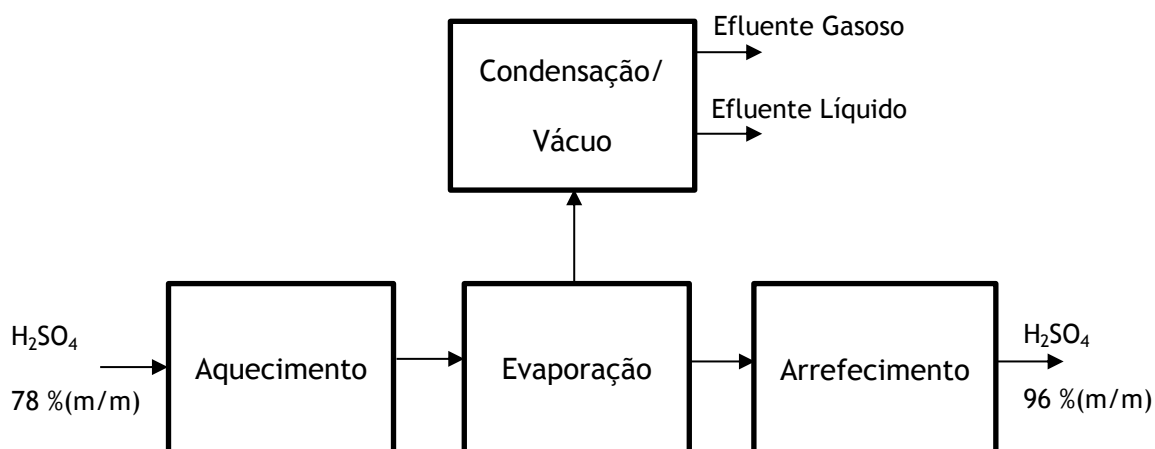


Figura 3.1-Divisão dos processos de reconcentração em várias secções.

Descrição do processo

A primeira fase da reconcentração é o aquecimento do ácido diluído antes de entrar no evaporador. Esta fase ocorre apenas na proposta B e o aquecimento é feito por integração energética com o ácido concentrado que sai do evaporador a cerca de 230 °C, podendo algo semelhante ser aplicado no caso da proposta A.

A fase seguinte é a de evaporação. O ácido sulfúrico com uma concentração de cerca de 78 %(m/m) é alimentado a uma torre de absorção onde circula em contracorrente com os vapores libertados do evaporador. Este contacto gás-líquido permite pré-aquecer o líquido (no caso da proposta A) e remover o ácido contido nos vapores de água. A torre está montada sobre o evaporador e o ácido entra por cima. Os vapores libertados, ricos em ácido sulfúrico, sobem para a torre onde arrefecem por contacto com o ácido descendente e entram na secção de condensação/produção de vácuo.

A secção de condensação/produção de vácuo é constituída por um condensador, uma bomba de anel líquido e dois ejetores, na proposta A. Na proposta B, os ejetores não existem. Além disso, existe em ambas as propostas um tanque e bombas para remoção dos condensados. A organização destes equipamentos será descrita de seguida para cada proposta.

Na proposta A, os vapores são introduzidos no condensador, que utiliza água gelada e juntamente com a água proveniente do tanque de destilado alimentam a bomba de vácuo de anel líquido. Isto permite criar vácuo de 100 mbar necessário à evaporação do ácido sulfúrico a 96 %(m/m) à temperatura de 230 °C. Os vapores contêm também gases não condensáveis, como o cloro, que precisam de ser removidos. A remoção é realizada pela bomba de anel líquido e por dois ejetores, nos quais entram os tais gases que são depois combinados com o líquido condensado e comprimidos pela bomba referida. Esta mistura entra num tanque e os gases são parcialmente libertados para a atmosfera. A outra parte serve de motivo para o primeiro ejetor, por ter uma pressão superior à pressão do condensador (igual à pressão atmosférica), servindo para pressurizar os não condensáveis. A mistura resultante é pressurizada no segundo ejetor, com ar de serviço. O tanque está dividido em duas secções, na primeira entra o destilado que alimenta a bomba de anel líquido e o sobrenadante passa para a segunda secção do tanque. O destilado é daqui bombeado, sendo que uma parte segue para os limites de bateria e o

restante retorna à primeira secção do tanque após passar num permutador de calor onde é arrefecido com água gelada.

Na proposta B, os vapores são condensados com água de arrefecimento e o destilado é coletado num tanque à pressão atmosférica. Os dois equipamentos estão a alturas diferentes para criar a diferença de pressão entre os dois. O vácuo necessário é mantido por uma bomba de anel líquido alimentada com água de arrefecimento. Após separação de fases, o líquido é enviado para o tanque. Os gases não condensáveis são enviados para tratamento fora dos limites da bateria. Os gases devem ter vestígios de ácido além de cloro. O processo da proposta B considera a adição de soda cáustica à corrente gasosa de saída do condensador para neutralizar os vestígios de ácido e diminuir o poder oxidante da corrente.

O ácido sulfúrico a 96 %(m/m) do evaporador é arrefecido antes de sair da unidade de reconcentração. Isto ocorre na secção de arrefecimento.

Na proposta A, o ácido concentrado entra para um tanque onde é misturado com ácido concentrado arrefecido. Uma bomba faz passar o ácido do tanque para um permutador de calor com água de arrefecimento. Parte do ácido arrefecido volta ao tanque para ser misturado com o ácido quente do evaporador e a outra parte segue para os limites de bateria.

Na proposta B, o ácido concentrado que sai do evaporador é bombeado para ser arrefecido em dois permutadores de calor. No primeiro permutador, o ácido concentrado troca calor com o ácido diluído e no permutador seguinte com água de arrefecimento.

A principal diferença entre os dois processos reside no arrefecimento do produto. No caso da proposta B, a integração energética permite diminuir o consumo de utilidades como será discutido mais à frente.

Ambas as propostas fornecem todo o equipamento, instrumentação, tubagem e materiais necessários dentro dos limites de bateria. Na Tabela 3.2 apresenta-se o resumo dos equipamentos por secção.

Tabela 3.2- Resumo do equipamento principal das propostas A e B.

Secção	Proposta A	Proposta B
Evaporação	-Evaporador -Torre de absorção	-Evaporador -Torre de absorção
Condensação e Vácuo	-Condensador -Tanque de destilado -Bomba do destilado -Bomba de vácuo -Permutador de calor do destilado -Ejetores	-Condensador -Tanque de destilado -Bomba do destilado -Bomba de vácuo
Arrefecimento	-Bomba do produto -Tanque do produto -Permutador de calor do produto	-Bomba do produto -Permutadores de calor do produto

Efluentes

Dos processos de reconcentração do ácido sulfúrico de ambas as propostas resultam efluentes com origem nos vapores libertados pela evaporação. Da condensação dos vapores resulta um efluente líquido e dos gases não condensáveis resulta um efluente gasoso. Na Tabela 3.3 encontram-se os caudais e composição dos efluentes gerados, bem como a sua temperatura e pressão. O destino dos efluentes será discutido à frente no ponto 3.2.

Tabela 3.3- Efluentes resultantes das propostas A e B.

	Proposta A	Proposta B
Líquido (destilado)		
Caudal (kg/h)	59	60
T (°C)	18	40
P (atm.)	1	1
H ₂ SO ₄ %(m/m)	0,5	0,3
Líquido (Outros)		
Caudal (m ³ /h)	-	1,5
T (°C)	-	35
P (atm)	-	1
H ₂ SO ₄ %(m/m)	-	<0,01
Gasoso		
Caudal (kg/h)	106	1,5
T (°C)	23	35
P (bar(g))	0,05	0
Cl ₂ %(m/m)	3	10
H ₂ O %(m/m)	saturado	saturado

O efluente líquido resulta da condensação dos vapores libertados pela evaporação do ácido a 230 °C e 100 mbar. Na proposta A, tem um caudal de 59 kg/h e é composto por água e 0,5 % (m/m) de ácido. Na proposta B, tem um caudal de 60 kg/h e um teor de ácido de 0,3 % (m/m). Para verificar se a quantidade de efluente referida nas propostas faz sentido, fez-se o balanço de massa à água na secção de evaporação, que é dado pela equação seguinte:

$$Q_{\text{entrada}} \cdot x_{H_2O}^{\text{entrada}} - Q_{\text{saída}} \cdot x_{H_2O}^{\text{saída}} = Q_{\text{evaporado}} \quad (3.1)$$

Calculou-se que a quantidade de água evaporada é 60 kg/h, o que está de acordo com o caudal de efluente líquido referido na proposta B, quanto à proposta A há uma diferença de 1 kg/h.

O efluente gasoso é constituído essencialmente por ar saturado. Na proposta A, tem um caudal de 106 kg/h, valor muito superior aos 1,5 kg/h do efluente gasoso da proposta B. Embora sejam introduzidos 20 Nm³/h de ar de serviço para criar vácuo, na proposta A, a diferença entre os valores é tal que aponta para o sistema estar preparado para falhas de estanquicidade das flanges, que introduzem ar no sistema. Esse ar terá de ser retirado para manter o vácuo. No entanto, este é um ponto a esclarecer com os vendedores de ambas as propostas.

Utilidades

Outros fatores a comparar entre as duas propostas são o tipo de utilidades requeridas pelos processos, as especificações das utilidades encontram-se na Tabela 3.4

Tabela 3.4- Especificações das utilidades usadas nos processos das propostas A e B.

	Proposta A	Proposta B
Água de arrefecimento		
T _{entrada} (°C)	30	30
ΔT (°C)	8	10
P bar(g)	4	4
Água gelada		
T _{entrada} (°C)	5	-
ΔT(°C)	5	-
P (bar(g))	3	-
Ar de Instrumentação		
P (bar(g))	5	7
Eletricidade (aquecimento e motores)		
Voltagem (V) / n°Fases/Frequência (Hz)	380/3/50	400/3/50
Soda Cáustica		
Concentração %(m/m))	-	10
T (°C)	-	Ambiente
P (bar(g))	-	3

Nos permutadores de calor das secções de condensação e arrefecimento da proposta A é utilizada água gelada com uma temperatura de 5 °C e água de arrefecimento a 30 °C. No caso da proposta B é utilizada apenas água de arrefecimento.

O ar de instrumentação deve ser fornecido com uma pressão menor ou igual a 5 bar(g), isto deve ser alterado na proposta B que refere um valor de 7 bar(g).

Quanto à eletricidade para alimentação dos motores dos equipamentos esta deve ser trifásica e ter uma potência de 380 V na proposta A e 400 V na proposta B.

Na proposta B, é feita adição de soda cáustica com 10 %(m/m) à corrente gasosa de saída do condensador para neutralizar os vestígios de ácido e diminuir o poder oxidante da corrente. Na Proposta A, isto não é considerado.

A quantidade de utilidades necessária a cada uma das propostas é descrita a baixo na Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Consumo de utilidades nos processos das propostas A e B.

	Unidades	Proposta A	Proposta B
Eletricidade (Total)	(kWh)	170	ND
Aquecimento	(kWh)	120	100
Bombas (destilado e produto)	(kWh)	6	12
Bomba de vácuo	(kWh)	35	ND
Água gelada	(m ³ /h)	11,0	-
Água arrefecimento	(m ³ /h)	2,0	10,5
Ar de serviço	(Nm ³ /h)	20	ND

Na proposta B, é utilizado um total de 10,5 m³/h de água de arrefecimento: são utilizados 1,5 m³/h no arrefecimento do ácido sulfúrico concentrado e 7,5 m³/h de água de arrefecimento na condensação dos vapores e os restantes 1,5 m³/h são usados na bomba de anel líquido. Na proposta A, são utilizados 2 m³/h de água no arrefecimento do produto e 11 m³/h de água gelada na condensação dos vapores e no arrefecimento do destilado.

O arrefecimento do ácido concentrado na proposta B é realizado em dois permutadores de calor. No primeiro permutador, o ácido concentrado troca calor com o diluído e no permutador seguinte com água de arrefecimento. Para arrefecer o ácido a 40 °C, no segundo permutador, são consumidos 1,5 m³/h de água de arrefecimento. Sabendo que a temperatura da água é 30 °C e que tem um ΔT de 10 °C calculou-se a temperatura do ácido após a integração energética no primeiro permutador, que é

135 °C. Sabendo esta temperatura, é possível calcular a temperatura do ácido diluído após o pré-aquecimento no primeiro permutador. Do aquecimento de 320 kg/h de ácido diluído a 25 °C com 260 kg/h de ácido concentrado, resultante da ebulição a 230 °C, obtém-se uma corrente de ácido diluído com uma temperatura de cerca de 75 °C.

A proposta A refere que são necessários 2 m³/h de água de arrefecimento para arrefecer o ácido concentrado proveniente do evaporador. No entanto, feita a simulação deste permutador, para arrefecer 259 kg/h de ácido com 96 %(m/m) de 230 para 40 °C, obteve-se que são necessários 2,8 m³/h de água de arrefecimento, correspondente a uma potência de 26 kW, como se pode ver no Anexo G.

Na condensação e arrefecimento dos vapores é utilizada água gelada na proposta A e água de arrefecimento na proposta B. Simulou-se este processo em AspenPlus® para as duas propostas, de modo a comparar a área de transferência de calor necessária. Os resultados encontram-se no Anexo G.

Na proposta A, 59 kg/h de vapores, com uma concentração de 0,5 %(m/m) de ácido sulfúrico, são condensados, no condensador, e depois arrefecidos até uma temperatura de 18 °C, no permutador de calor do destilado. Este segundo permutador tem uma função dedicada ao arrefecimento do fluido que alimenta a bomba de vácuo, embora também arrefeça o condensado. São utilizados 11 m³/h de água gelada nas duas operações, no entanto, não se conhecem os caudais de água em cada um dos permutadores, nem a temperatura final após a condensação.

Os vapores libertados no evaporador, que se encontram à temperatura de ebulição do ácido a 96 %(m/m) (230 °C), sobem pela torre de enchimento, em contracorrente com o ácido a 78 %(m/m), que é alimentado com uma temperatura de 25 °C. Após este contacto, os vapores deixam a torre pelo seu topo a uma temperatura de cerca de 112 °C (Anexo C).

Fez-se a simulação do condensador considerando que, tal como na proposta B, o arrefecimento é até 40 °C, obteve-se uma área de transferência de calor de 0,71 m² (Figura G.5) e uma potência de 40 kW (Figura G.4). O caudal de água gelada necessário, considerando uma variação de temperatura de 5 °C, é 7,0 m³/h.

No permutador de calor do destilado, considerou-se que o arrefecimento é de 40 a 18 °C e obteve-se uma área de transferência de calor de 0,08 m² (Figura G.7) e uma

potência de 1,5 kW (Figura G.6). O caudal de água gelada necessário, considerando uma variação de temperatura de 5 °C, é 0,25 m³/h.

No total, a condensação e arrefecimento dos vapores de 112 para 18 °C com água gelada requer uma área de transferência de calor de cerca de 0,79 m² e uma potência de cerca de 41 kW. O caudal de água gelada necessário, considerando uma variação de temperatura de 5 °C, é 7,3 m³/h, valor inferior aos 11 m³/h referido, que possivelmente se deve aos permutadores estarem sobredimensionados, no caso da proposta A.

A proposta B utiliza 7,5 m³/h de água de arrefecimento para condensar e arrefecer 60 kg/h de vapores, com uma concentração de 0,3 %(m/m) de ácido, até uma temperatura de 40 °C.

Os vapores libertados no evaporador, que se encontram à temperatura de ebulição do ácido a 96 %(m/m) (230 °C), sobem pela torre de enchimento, em contracorrente com o ácido a 78 %(m/m), que é alimentado com uma temperatura de 75 °C. Após este contacto, os vapores deixam a torre pelo seu topo a uma temperatura de cerca de 120 °C. (Anexo C).

Fez-se a simulação do condensador da proposta B e obteve-se uma área de transferência de calor de 1,3 m² (Figura G.7), que é superior à obtida para o condensador da proposta A, e uma potência de 42 kW (Figura G.6). São necessários 3,6 m³/h de água de arrefecimento, respeitando uma variação de temperatura de 10 °C. Este valor é inferior aos 7,5 m³/h referidos e possivelmente deve-se ao condensador estar sobredimensionado no caso da proposta.

Em relação ao consumo de eletricidade, a proposta B exige menor quantidade de energia para a operação do evaporador, 100 kWh, comparando com a proposta A, que consome 120 kWh. No caso da proposta A, em alternativa à eletricidade usada no ebulidor é referido que pode ser usado vapor a 21 bar(g) ou superior, o que pode ser vantajoso se este já existir no local. Se existir, mas a sua pressão for inferior à requerida, pode ser utilizada uma bomba pistão.

A diferença no consumo energético no evaporador pode ser explicada pela existência de pré-aquecimento do ácido sulfúrico no caso da proposta B, que faz diminuir o consumo de energia necessário.

Simulou-se em AspenPlus® um evaporador para reconcentrar o ácido diluído a 96 % (m/m), a simulação é descrita no Anexo C. Para o caso da proposta A, em que não existe pré-aquecimento do ácido diluído, são necessários 106 kW para concentrar 320 kg/h de ácido a uma temperatura de 230 °C e uma pressão de 100 mbar. Como se pode ver na Tabela 3.5, o evaporador tem uma potência de 120 kW. Esta diferença deve-se, possivelmente, à consideração das perdas térmicas no evaporador.

Na proposta B, o ácido diluído é pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 75 °C antes de entrar no evaporador. Fazendo a simulação do evaporador no AspenPlus®, com o ácido diluído a esta temperatura, obtém-se que são necessários apenas 95 kW para concentrar 320 kg/h de ácido, a uma temperatura de 230 °C e uma pressão de 100 mbar. Como se pode ver na Tabela 3.5, o evaporador tem uma potência de 100 kW, que é superior ao valor obtido e possivelmente se deve à consideração das perdas térmicas no evaporador.

Da integração energética e pré-aquecimento do ácido diluído, além da redução da quantidade de água necessária para o arrefecimento do ácido concentrado, diminui-se também a potência necessária no evaporador.

Quanto à eletricidade destinada à operação dos motores, as bombas do produto e destilado têm uma potência superior na proposta B, 12 kWh no total. Na proposta A, cada uma das bombas consome 3 kWh, num total de 6 kWh. A proposta B não refere a potência necessária para a operação da bomba de vácuo, na proposta A, esta tem um consumo de 35 kWh.

Além das utilidades de arrefecimento e da energia elétrica, na proposta A, são consumidos 20 Nm³/h de ar de serviço nos ejetores. Na proposta B estes equipamentos não existem e a quantidade de ar de serviço necessária não é referida.

Controlo e Instrumentação

O sistema de controlo e instrumentação é outro ponto a analisar, principalmente para verificar se pode ser facilmente integrado no sistema existente da instalação industrial.

Na proposta A, o sistema pode ser inteiramente controlado por ligação ao DCS existente ou, em alternativa, por um sistema de controlo pré-programado (PLC) com um custo extra. Já a proposta B exige que a unidade esteja equipada com um sistema de

controlo PLC (não incluído) que permite uma operação totalmente automática da unidade, excluindo os processos de arranque e paragem. Ambas as propostas incluem todos os instrumentos necessários dentro dos limites de bateria.

A proposta B terá de ser alterada neste ponto porque a empresa não permite sistemas de controlo fechados, como é o caso de um PLC.

Área de Implantação do Processo

Importa, também, avaliar qual o espaço necessário a cada uma das propostas para perceber se podem facilmente ser integradas nas instalações existentes.

A proposta A oferece o processo na forma de “*skid*” em que todos os equipamentos, tubagem, instrumentos e válvulas estão pré-montados e pré-conectados, bem como as plataformas de operação e escadas de acesso. O processo é constituído por dois *skids*, onde cada *skid* tem um comprimento de 12 m, uma largura de 2,5 m e uma altura de 9 m. É ainda necessário 1 m adicional em volta do *skid*. Os dois *skids* estarão empilhados e ocuparão uma área total de 45,5 m².

A planta da proposta B tem 4,5 m de largura, 6 m de comprimento e uma altura de 15 m. Ocupa uma área menor do que a proposta A, de 27 m². Contudo, neste caso o processo não está pré-montado.

Construção e Comissionamento

A construção e montagem da planta do processo requer mão-de-obra e custos adicionais à cotação proposta, que inclui apenas os equipamentos e instrumentação, bem como as tubagens e a documentação da engenharia do processo.

As operações de montagem e construção devem ser realizadas de acordo com a documentação fornecida por cada uma das propostas. Esta inclui documentos como o desenho das estruturas, desenho da disposição de todo o equipamento, diagrama PID, lista de equipamentos, especificação dos motores, critérios de isolamento, condições dos fluidos, manual de operações, manual do equipamento, engenharia para o sistema fora dos limites de bateria, etc.

A principal diferença entre as duas propostas está no facto de o processo da proposta A ser entregue na forma de *skids* pré-montados, o que se traduz em diferentes custos para a montagem e construção como será discutido.

Na proposta A, o transporte e instalação dos *skids*, bem como a preparação do local e das fundações está a cargo do comprador. A duração destas operações não é referida. A proposta A oferece serviços no terreno para aconselhamento, treinamento dos operadores, comissionamento e testes de *performance*, que não estão incluídos na cotação.

Na proposta B, o processo não está pré-montado, por isso, à cotação proposta, além dos custos de transporte, preparação do local e das fundações, já referidos para a proposta A, juntam-se outros custos, como, por exemplo, com o empreiteiro, montagem, construção e instalação elétrica. Além disso, o vendedor deve delegar pessoal qualificado para supervisão e comissionamento deste processo, com um custo extra. A construção estima-se que demore entre 6 a 8 semanas, sendo que um especialista estará presente para o “*erection check*” durante cerca de 15 dias. O pré-comissionamento estima-se que dure entre 2 a 3 semanas e a presença de especialista é requerida por cerca de 22 dias. A presença do especialista inclui a supervisão de um teste de *performance* de 24h e uma sessão de treino para os operadores. Por não ser pré-montado, é natural que o processo de construção e montagem da proposta B seja mais demorado. Para comparar o custo das duas propostas é necessário ter em conta o custo de todos os fatores extra que são somados às cotações iniciais.

Operação

A unidade de reconcentração do ácido sulfúrico será inserida na empresa e os operadores existentes podem acompanhar a operação desta unidade adicional.

Na proposta A, é sugerido um operador por turno para supervisão, um operador no painel de controlo e um operador para retirar amostras ocasionais. A proposta B sugere também um operador por turno para supervisão e salienta que o arranque e paragem do processo exige operação manual.

3.1 Avaliação dos Materiais de Construção do Equipamento

O ácido sulfúrico é um produto corrosivo e vão ser avaliados os materiais de construção dos equipamentos do processo.

Habitualmente, um material é considerado resistente à corrosão quando apresenta uma perda igual ou inferior a 0,1 mm/ano. Para valores superiores a 0,5 mm/ano considera-se não resistente e o tempo de vida do equipamento é encurtado. Neste capítulo, recomenda-se a leitura simultânea do Anexo B.

Na secção de evaporação, existem dois equipamentos em ambas as propostas, o evaporador e a torre de absorção.

Evaporador: no evaporador, existe ácido sulfúrico concentrado a uma temperatura superior a 200 °C. O material de construção nas duas propostas é ME1, resistente à corrosão à temperatura de ebulição. Na proposta A, a resistência de aquecimento é feita em ME2, um material cerâmico muito resistente à corrosão por ácidos ^[18]. No caso da proposta B, é feita de ME3, também adequado para aquecimento de ácidos. ^[19]

Torre de absorção: na proposta A, o enchimento usado provoca uma pequena perda de carga, o que é adequado para torres que operam sob vácuo. O enchimento é também resistente a ácido sulfúrico à temperatura de operação. A carcaça da torre é construída em TA1. O mesmo material é empregue na carcaça da torre da proposta B e o tipo de enchimento não é referido.

Os vapores libertados pela evaporação do ácido no topo da torre de absorção são constituídos por vapor de água com vestígios de cloro e ácido sulfúrico e são condensados na secção de condensação/vácuo. O vácuo é criado pelo condensador, no entanto, os vapores contêm gases não condensáveis, como o cloro proveniente do ácido sulfúrico e gases que entram no processo por defeito de estanquicidade nas ligações entre equipamentos. Para que o vácuo se mantenha, estes precisam de ser removidos pela bomba de anel líquido. Os materiais do condensador e bomba de anel líquido de cada proposta são analisados de seguida.

Condensador: o condensador é de carcaça e tubos em ambas as propostas. Na proposta A, a carcaça é construída em MC1 e os tubos em MC2, ambos resistentes à corrosão ^[20].

Na proposta B, os materiais de construção são MC3 e MC4. Estes materiais oferecem boa resistência ao ácido sulfúrico. ^[18]

Bomba de anel líquido: na proposta A, a bomba de vácuo é construída em MBAL1, que além de ser resistente à corrosão apresenta melhores propriedades mecânicas do que o PTFE. Na proposta B, a bomba é construída em MBAL2, que apresenta boa resistência ao ácido sulfúrico com concentrações até 75 %(m/m). ^[21]

Após a condensação o destilado vai para um tanque de onde será posteriormente bombeado para fora dos limites de bateria. De seguida, analisam-se os materiais do tanque e bomba do destilado em cada uma das propostas.

Tanque do destilado: na proposta A, o tanque recebe o líquido resultante da condensação dos vapores da ebulição do ácido. O tanque é construído em MTD1, sendo resistente à corrosão do destilado ácido e sendo uma solução mais económica em relação aos materiais tradicionais ^[22]. Na proposta B, o tanque é construído em MTD2 e em MTD3, ambos os materiais apresentam muito boa resistência para concentrações inferiores a 10 %(m/m). ^{[21] [23]}.

Bomba do destilado: na proposta A, o material usado na bomba de destilado é o MBD1 que apresenta resistência até 100 °C para concentrações de ácido reduzidas. Na proposta B, esta bomba é construída em MBD2 ou MBD3, ambos apresentam resistência à corrosão do ácido a 0,3 %(m/m) até uma temperatura de cerca de 75 °C. Na Figura B.1 no Anexo B podem ver-se curvas de iso-corrosão destes materiais plásticos com o ácido sulfúrico.

Na proposta A, após a condensação, o destilado é arrefecido num permutador de calor, situado após a bomba de anel líquido, até uma temperatura de 40 °C. Na proposta B, não existe um permutador de calor com esta função.

Permutador de calor do destilado: este permutador é de placas, construídas em MPCD1. O material é muito resistente à corrosão e adequado para meios que contêm cloro. É resistente ao ácido sulfúrico, à temperatura ambiente, até uma concentração de 45 %(m/m) e à temperatura de ebulição, até 7 %(m/m). ^[24]

O ácido sulfúrico concentrado proveniente do evaporador é arrefecido a uma temperatura de 40 °C num permutador de calor em ambas as propostas. Na proposta A, antes de ser arrefecido no permutador, o ácido é enviado para o tanque do produto, onde

o ácido sulfúrico concentrado é misturado com ácido sulfúrico arrefecido em recirculação. Na proposta B, não existe um tanque com esta função.

A seguir analisam-se os materiais dos permutadores de calor de cada uma das propostas, bem como o material de construção do tanque do produto e ainda das bombas do produto.

Tanque do produto: o tanque é construído em MTP1 o que não é, segundo a literatura, o mais indicado para concentrações de ácidos superiores a 70 %(m/m).^[22]

Permutador de calor do Produto: na proposta A, o ácido sulfúrico concentrado é arrefecido num permutador de placas em MPCP1. Este material é conhecido por ser o material mais universalmente resistente à corrosão. Sendo excelente para aplicação com ácido sulfúrico, além disso, é resistente à corrosão por *pitting* causada pelo cloro.^[25] Na proposta B, o arrefecimento é realizado em dois permutadores em série, ambos construídos também em MPCP1, este material apresenta resistência até uma temperatura de cerca de 80 °C. Na Figura B.4 do Anexo B, podem ver-se curvas de iso-corrosão do MPCP1 para o ácido sulfúrico.

Bomba do produto: o material de construção da bomba é MBP1, na proposta A. Este plástico é o que apresenta maior resistência ao ácido sulfúrico entre todos os plásticos e pode ser aplicado até cerca de 175 °C. Na proposta B, a bomba é construída em MBP2, que é um tipo de teflon, tal como o PTFE e que apresenta características muito semelhantes^[26], nomeadamente na resistência à corrosão. Na Figura B.1 no Anexo B, podem ver-se curvas de iso-corrosão destes materiais plásticos com o ácido sulfúrico.

Tubagem

Na proposta A, refere-se que as tubagens serão construídas segundo as normas DIN ou ANSI B31.3 e que serão preferencialmente em PTFE, *lined carbon steel* e outros materiais também resistentes à corrosão em áreas específicas. Na proposta B, refere-se que as tubagens serão em PE/PVC, PVDF, *glass lined steel*, *stainless steel* ou *carbon steel*, conforme a área específica.

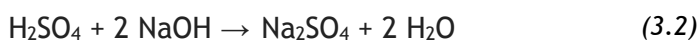
3.2 Destino do Efluente Gerado na Reconcentração do Ácido

Dos processos de reconcentração do ácido sulfúrico de ambas as propostas resultam efluentes com origem nos vapores libertados pela evaporação. Da condensação dos vapores resulta um efluente líquido e dos gases não condensáveis resulta um efluente gasoso. Na Tabela 3.3, encontram-se os caudais e composição dos efluentes gerados, bem como a sua temperatura e pressão. Neste capítulo, são discutidos possíveis destinos para os efluentes.

Efluente Líquido

O efluente líquido pode ser enviado para tratamento em ETAR, após neutralização no tanque de efluente existente, onde outros efluentes ácidos e básicos são introduzidos.

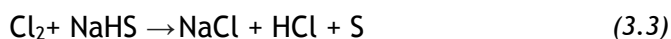
Existe a possibilidade de adicionar soda cáustica a 20 %(m/m), para neutralização do pH no local. Da reação entre o ácido e a soda resulta a formação de sulfatos de sódio, segundo a Equação 3.2. É necessário verificar se estes se formam em tal concentração que possa ocorrer a sua cristalização.



O efluente da proposta A tem um caudal de 59 kg/h e uma composição de 0,5 %(m/m) de ácido. Para neutralizar este efluente são necessários 1,2 kg/h de soda cáustica a 20 %(m/m), o que resulta na formação de uma solução com 0,71 g Na_2SO_4 /100g H_2O . À temperatura ambiente, esta quantidade de sulfato de sódio é completamente solúvel, pois a solubilidade é cerca de 12 g Na_2SO_4 /100g H_2O , não ocorrendo precipitação.

O efluente da proposta B tem um caudal de 60 kg/h e uma composição de 0,3 %(m/m) de ácido. Para neutralizar este efluente a quantidade de soda necessária é inferior à da proposta A, sendo necessários 0,73 kg/h. Como resultado, forma-se uma solução com 0,43 g Na_2SO_4 /100g H_2O . Esta quantidade é inferior à da proposta A e também é completamente solúvel à temperatura ambiente.

Existe também a possibilidade de adição de solução de sulfidrato, para redução do cloro, no local. A reação que ocorre é dada pela Equação 3.3.



O conteúdo de cloro no efluente não é conhecido com exatidão. Como é uma quantidade mínima na alimentação, assume-se, por excesso, que todo o cloro está presente no efluente. O sulfidrato é adicionado com uma concentração de 71 %(m/m). Na proposta A, (20 ppm de cloro na alimentação), seriam necessários 7,1 g/h.

Uma alternativa ao envio do efluente para a ETAR, é enviá-lo para uma torre de refrigeração onde são alimentados 5 m³/h de água. Da mistura do efluente com esta água resulta um pH de 2,96. É necessário adicionar soda para neutralizar o ácido, de modo a que a medição de pH seja redundante. Neste caso, não é necessária a adição de sulfidrato porque o pH aumenta, o que faz com que o cloro não se liberte.

Outra hipótese seria adicionar este efluente diretamente na salmoura, sendo necessária também a adição de soda para neutralização. Neste caso, convém alertar para a possibilidade de introdução de impurezas provenientes do ácido sulfúrico. No caso da proposta B, para que esta opção fosse viável, a água utilizada na bomba de vácuo teria de ser água desmineralizada para não contaminar a salmoura com compostos catiónicos e sílicas, que podem danificar os equipamentos da eletrólise.

Efluente Gasoso

O efluente gasoso é constituído essencialmente por ar saturado. Na proposta A, tem um caudal de 106 kg/h, valor muito superior aos 1,5 kg/h do efluente gasoso da proposta B.

O efluente gasoso poderá ser enviado para a produção de hipoclorito de sódio juntamente com uma corrente proveniente da desgaseificação da salmoura. É necessário averiguar se o caudal de gás pode ser acomodado pela tubagem existente. Para um caudal de 106 kg/h (87 Nm³/h), a uma velocidade de 10 m/s, é necessário que a tubagem tenha 5,5 cm de diâmetro. A queda de pressão por 100 m de tubo são 26 mbar.

Uma alternativa, menos atrativa, seria adicionar este efluente a uma unidade de absorção com soda cáustica ou sulfidrato. O efluente resultante seria enviado para a salmoura diluída e os gases resultantes libertados para a atmosfera.

3.3 Impacto nos Processos de Secagem do Ácido Sulfúrico a 96 %(m/m)

As propostas de reconcentração já analisadas permitem concentrar o ácido sulfúrico a 96 %(m/m), permitindo a sua reutilização na secagem de cloro. Importa então perceber se existem alterações significativas no processo por utilização deste ácido, em vez de ácido com uma concentração de 98 %(m/m).

Fez-se a simulação da secagem do cloro da eletrólise do HCl em AspenPlus®, alterando a composição do ácido na entrada da torre de absorção, ACID98, para uma concentração de 96 %(m/m) e mantendo o caudal de cloro. Verificou-se que é necessário um caudal de 107 kg/h, para obter uma corrente de ácido diluída a 78 %(m/m). O que se traduz num aumento de 14 % em relação ao caudal de ácido a 98 %(m/m) necessário.

No caso da outra secagem, fazendo a simulação em AspenPlus®, alterando a composição do ácido na entrada da torre de absorção para uma concentração de 96 %(m/m), verificou-se que é necessário um caudal de 105 kg/h para obter uma corrente de ácido diluída a 78 %(m/m) para efetuar a secagem da mesma quantidade de cloro. O que se traduz num aumento de 10 % em relação ao caudal de ácido a 98 %(m/m) necessário.

Os caudais de ácido não sofrem um aumento muito significativo e mantêm-se dentro dos limites do que pode ser suportado pelos permutadores de calor existentes, nomeadamente para o arrefecimento do ácido do reciclo e do ácido concentrado. Além disso, os permutadores permitem a sua expansão por acréscimo de placas.

Assim, podemos concluir que o ácido com uma concentração de 96 %(m/m) pode ser utilizado na secagem de cloro, não introduzindo grandes alterações. Um dos problemas de utilizar este ácido reconcentrado pode ser a corrosão causada pelo cloro remanescente, devido à corrosão por *pitting*.

3.4 Análise Económica

Neste ponto, é feita a análise das duas propostas em termos económicos. É necessário comparar os seus custos de investimento e de operação. Quanto aos custos de investimento, tem de se verificar o que está efetivamente incluído na cotação apresentada para cada uma, e fazer estimativas para os valores em falta para que as propostas possam ser comparadas.

Na proposta A, a cotação inicial inclui os dois *skids* pré-montados e a engenharia do processo. A instalação dos *skids* e do sistema de controlo está a cargo do comprador, assim como o transporte e a preparação do local e das fundações. A cotação da proposta B inclui todo o equipamento, tubagem, válvulas e instrumentos e a engenharia, no entanto, a este valor acrescem os custos já mencionados para a proposta A e ainda é necessário considerar todos os custos associados à montagem, construção, empreiteiro, que não estão incluídos como no caso A.

Os valores do investimento foram determinados a partir de índices típicos que se encontram descritos da Tabela 3.6.

Para a proposta B, foi possível discriminar o investimento em todas as suas parcelas pelo cálculo do custo total do equipamento, CDE. Este foi calculado pelas seguintes relações que são obtidas a partir dos índices descritos na tabela.

$$\text{Cotação}_B = 0,25\text{CD} + 1,84\text{CDE} \quad (3.4)$$

$$\text{CD} = 2,55\text{CDE} \quad (3.5)$$

Tabela 3.6- Custos de investimento das propostas A e B.

	Proposta A	Proposta B
Custos Diretos, CD		
Custo Total do Equipamento, CDE		2,59 u.m.
Montagem (47 % do CDE)	0,30 u.m.	1,22 u.m.
Tubagem e acessórios (43 % do CDE)		1,12 u.m.
Instrumentação (30 % do CDE)		0,78 u.m.
Isolamentos (8 % do CDE)	0,21 u.m.	0,21 u.m.
Instalações elétricas (11 % do CDE)		0,29 u.m.
Preparação do terreno (16 % do CDE)	0,42 u.m.	0,42 u.m.
TOTAL		6,62 u.m.
Custos Indiretos, CI		
Engenharia (25 % do CD)		1,20 u.m.
Custos Indiretos de Construção (40 % do CD)		1,92 u.m.
TOTAL		3,12 u.m.
Custo Total de Construção, CTC		
TOTAL		7,93 u.m.
Custo Fixo de Capital, CFC		
Fee do Empreiteiro (8 % do CTC)		0,63 u.m.
Contingências (10 % do CTC)	0,29 u.m.	0,79 u.m.
TOTAL	11,79 u.m.	9,36 u.m.

Na proposta A, em que o processo é fornecido em *skids* pré-montados, considera-se que os custos da montagem são apenas 25 % dos da proposta B. Acrescenta-se ainda à cotação os custos dos isolamentos (iguais ao da proposta B) e os custos da preparação do terreno que também se consideram iguais aos da proposta B. Não se consideram os custos indiretos de construção nem os custos do empreiteiro, pois estes custos serão mínimos comparados com a proposta B. O valor dedicado às contingências também será mais reduzido e, portanto, esse índice foi multiplicado por 0,25. A ausência de valores na coluna da proposta A significa que estes já estão incluídos no orçamento apresentado, portanto, o valor do custo fixo de capital é obtido pela soma das parcelas calculadas à cotação apresentada na proposta.

Calcularam-se os custos de operação anuais, considerando 8200 horas de operação, Tabela 3.7. As utilidades necessárias de cada proposta estão descritas na Tabela 3.5.

Tabela 3.7- Custos de operação por 8200 horas anuais para as propostas A e B.

	A	B
Energia elétrica	0,73 u.m.	0,64 u.m.
Água arrefecimento	0,01 u.m.	0,03 u.m.
Água gelada	0,04 u.m.	-
Total	0,77 u.m.	0,67 u.m.

A proposta A além de ter um maior custo de investimento também apresenta custos de operação superiores, portanto, a proposta B apresenta uma clara vantagem a nível económico.

Fez-se a análise económica a 15 anos para a proposta B.

Como o processo de reconcentração elimina a compra e venda de ácido sulfúrico, e o custo do ácido sulfúrico concentrado é bastante superior ao preço de venda do ácido sulfúrico diluído, considera-se que o valor dos proveitos corresponde à diferença entre estes dois valores. Considerando que todo o ácido diluído é vendido, obtém-se um valor anual de proveitos de 1,4 u.m.

Para a análise económica considerou-se uma taxa de custo capital de 10 %, uma taxa de imposto de 25 % e que as amortizações dos equipamentos são pagas em 5 anos. O valor da taxa interna de rentabilidade, TIR, é 5 % e o valor líquido atualizado, VAL, para 15 anos é -3 u.m., este valor é negativo, logo indica que não é rentável investir no sistema de reconcentração.

4 Conclusões

Da secagem, por absorção com ácido sulfúrico concentrado a 98 %(m/m), das correntes de cloro provenientes das eletrólises da salmoura e do ácido clorídrico resultam correntes diluídas de ácido sulfúrico a 78 %(m/m). O seu destino é a venda, no entanto, a empresa pretende diminuir o número de vendas por melhoramentos no processo de tratamento do cloro, pelo consumo interno do ácido ou pela reconcentração do ácido e reutilização na secagem do cloro.

Recolheu-se informação sobre reconcentração do ácido sulfúrico com a pesquisa na internet de artigos de empresas de engenharia e de patentes. De entre os métodos encontrados, os métodos de reconcentração por evaporação sob vácuo correspondem ao estado da arte. A sua grande vantagem é a diminuição da temperatura de ebulição do ácido em mais de 100 °C, o que possibilita a utilização de uma maior variedade de materiais devido à diminuição da corrosividade do ácido.

Na instalação industrial, existem dois processos de secagem do cloro, um destinado à secagem do cloro proveniente da eletrólise do ácido clorídrico e outro à secagem do cloro proveniente da eletrólise da salmoura. Simularam-se os dois processos de secagem do cloro com recurso ao AspenPlus®.

Analisou-se a possibilidade de obter ácido a 90 %(m/m) no processo de secagem, por ser eventualmente mais interessante reconcentrar o ácido a 90 %(m/m) do que a 78 %(m/m). Chegou-se à conclusão de que concentrações entre a gama de 78 %(m/m) e 90 %(m/m) geram aumentos na velocidade de corrosão dos materiais e, portanto, não faz sentido obter o ácido em tais concentrações. Obter o ácido com uma concentração de 90 %(m/m) significa um aumento do caudal de ácido concentrado em 4 vezes, o que não se justifica.

Por simulação em AspenPlus® estudou-se o efeito da variação da temperatura de arrefecimento do cloro, após a eletrólise, no processo de secagem. Conclui-se que a diminuição da temperatura de 20 para 15 °C permite uma redução do caudal de ácido concentrado em cerca de 30 %.

Estudaram-se possíveis utilizações do ácido sulfúrico a 78 %(m/m) na fábrica, e chegou-se à conclusão que, no total, poderiam ser reutilizados cerca de 40 kg/h de ácido sulfúrico nos processos.

Considerando que o caudal de ácido sulfúrico diluído produzido nos processos de secagem é cerca de 320 kg/h, uma redução das temperaturas dos processos de arrefecimento do cloro para 15 °C, permitiria a diminuição desse caudal em cerca de 30 %. Além disso, 40 kg/h poderiam ser aplicados nos processos da instalação industrial, o que resultaria num total de 184 kg/h de ácido a 78 %(m/m). Consegue-se uma redução em cerca de 43 % na quantidade de ácido diluído que tem como destino a sua comercialização.

Foram analisadas, em detalhe, duas propostas de reconcentração, sob vácuo, do ácido sulfúrico diluído até 96 %(m/m).

O destino dos efluentes aquosos e gasosos gerados também foi estudado. As melhores opções seriam enviar o efluente aquoso para uma torre de refrigeração e enviar o efluente gasoso para a produção de hipoclorito de sódio.

A reconcentração do ácido está limitada a 96 %(m/m) por razões económicas e operacionais. Estudou-se o impacto na secagem de cloro pela utilização de ácido a 96 %(m/m) em vez de 98 %(m/m) por simulação em AspenPlus®. Verificou-se que o ácido com esta concentração pode ser utilizado, não havendo um grande aumento do seu consumo nem uma redução significativa na eficiência da secagem.

Após a comparação das duas propostas, conclui-se que a proposta A, além de ter um maior custo de investimento, também apresenta custos de operação superiores, portanto, a proposta B apresenta vantagem a nível económico. Fez-se a análise económica a 15 anos para a proposta B. O valor da taxa interna de rentabilidade, TIR, é 5 % e o valor líquido atualizado, VAL, para 15 anos é negativo, logo não é rentável investir neste sistema de reconcentração.

5 Referências

- [1] T. Brinkmann, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014.
- [2] P. (Demica) Kerle, "Chlorine Industry Review 2016-2017," Credit Control, pp. 39-45, 2017.
- [3] "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry." John Wiley and Sons, 2006.
- [4] T. F.O'brien and T. V.Bomaraju, "Handbook of Chlor-Alkali Technology," Volume I: Fundamentals. Springer Science+Business Media, United States of America, 2005.
- [5] Euro Chlor, "Materials of Construction for Use in Contact with Chlorine," no. July. BRUSSELS, 2013.
- [6] N. G. Ashar and K. R. Golwalkar, "Processes of Manufacture of Sulfuric Acid 2 2.1," 2013.
- [7] De Dietrich Process Systems, "Sulfuric Acid Treatment." [Online]. : <http://www.ddpsinc.com/sac-treatment>. [Acedido: 06-Mar-2018].
- [8] R. M. Roger Francis, "The performance of stainless steels in concentrated sulphuric acid," 2009. [Online].: <https://goo.gl/kTcRbj> [Acedido: 15-Jun-2018].
- [9] "Classificação e constituição dos aços inoxidáveis." [Online]: goo.gl/NFzhgv [Acedido: 15-Jun-2018].
- [10] Inyo Process, "Concentrated Sulfuric Acid." [Online]: goo.gl/1BEVZB. [Acedido: 15-Jun-2018].
- [11] E. Lima, D. Santos, and M. - Alagoas, "Hidrólise e Degradação Química da Celulose Empregando Catalisadores Magnéticos," 2010.
- [12] G. M. J. Masse and C. Burlington, "Purification And Reconcentration Of Waste Sulphuric Acid," 1987.
- [13] F. H. Wilson, C. Fails, T. G. Tire, and R. Company, "Process For The Regeneration Of Sulfuric Acid," 1977.
- [14] Chemetics, "Sulphuric Acid Concentration." [Online]: goo.gl/9V5GY4 [Acedido: 09-Mar-2018].
- [15] "Membrane And Process For The Recovery Of Acid," 2011. [Online]. : patentimages.storage.googleapis.com/2b/9f/66/9ef3984b072a4a/US7976710.pdf. [Acedido: 06-Mar-2018].

- [16] G. Q. Wang, X. G. Yuan, and K. T. Yu, "Review of mass-transfer correlations for packed columns," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 23, pp. 8715-8729, 2005.
- [17] Southern States, "Chemical Safety Handbook," North Wilmington, p. 8, 2002.
- [18] "Characteristics of Fine Ceramics." [Online].: goo.gl/dJFtVY [Acedido: 15-Jun-2018].
- [19] Titan Industrial Heating Systems, "Quartz and PTFE coated immersion heater for acid solutions." [Online]. : <https://www.titanindustrialheating.com/quartz-heater-for-acid-solutions.html>. [Acedido: 15-Jun-2018].
- [20] A. Materials, "Carbon Graphite Materials." [Online]: goo.gl/JCXmgD [Acedido: 19-Jul-2018].
- [21] CP Lab Safety, "PVC (Polyvinyl chloride) Chemical Compatibility Chart." [Online].: <https://www.calpaclab.com/pvc-polyvinyl-chloride-chemical-compatibility-chart/>. [Acedido: 27-Jun-2018].
- [22] Beetle Plastics, "The Storage of Sulfuric Acid in FRP Composite Tanks." [Online]: goo.gl/u5oSDh [Acedido: 09-Jul-2018].
- [23] "Chemicals and their compatibility with EPDM." [Online]. : <http://www.fbs-online.com/Centre/Prod/EPDM-chem-com-res.htm>. [Acedido: 27-Jun-2018].
- [24] AZOM, "Titanium Corrosion by Acids." [Online]. : goo.gl/hUUbjs. [Acedido: 08-Jul-2018].
- [25] Corrosion Materials, "Alloy C276." [Online]: goo.gl/6vUYFN. [Acedido: 27-Jun-2018].
- [26] 911Metallurgist, "Difference Between PFA and PTFE." [Online]. : goo.gl/M2v8Ho [Acedido: 27-Jun-2018].
- [27] "Sulphuric Acid: A challenge for materials and sealing systems for centrifugal pumps." [Online]: goo.gl/fsQQxG [Acedido: 19-Jul-2018].
- [28] NorFalco, "Corrosion Rates of Carbon Steel in Sulfuric Acid by Concentration and Temperature," p. 15.
- [29] Haynes International, "HASTELLOY® C-276 alloy," 2017. [Online]: goo.gl/sQNRH8 [Acedido: 27-Jun-2018].

Anexo A Propriedades do Ácido Sulfúrico

Neste anexo encontram-se tabelas e gráficos de algumas das propriedades físicas do ácido sulfúrico que foram necessários consultar ao longo do trabalho. Tais como: a massa específica, viscosidade, diagrama de equilíbrio líquido-vapor, temperatura de ebulição em função da concentração e calor de diluição.

Tabela A.1 - Massa específica da solução de ácido sulfúrico em função da sua temperatura e concentração [3]

% H ₂ SO ₄	Temperature, °C						
	0	20	25	40	60	80	100
5	1.0364	1.0317	1.0300	1.0240	1.0140	1.0022	0.9888
10	1.0735	1.0661	1.0640	1.0570	1.0460	1.0338	1.0204
15	1.1116	1.1020	1.0994	1.0914	1.0798	1.0671	1.0537
20	1.1510	1.1394	1.1365	1.1275	1.1153	1.1021	1.0855
25	1.1914	1.1783	1.1750	1.1653	1.1523	1.1388	1.1250
30	1.2326	1.2185	1.2150	1.2046	1.1909	1.1771	1.1630
35	1.2746	1.2599	1.2563	1.2454	1.2311	1.2169	1.2027
40	1.3179	1.3028	1.2991	1.2880	1.2732	1.2589	1.2446
45	1.3630	1.3476	1.3437	1.3325	1.3177	1.3029	1.2886
50	1.4110	1.3951	1.3911	1.3795	1.3644	1.3494	1.3348
55	1.4619	1.4453	1.4412	1.4293	1.4137	1.3984	1.3834
60	1.5154	1.4983	1.4940	1.4816	1.4656	1.4497	1.4344
65	1.5714	1.5533	1.5490	1.5361	1.5195	1.5031	1.4873
70	1.6293	1.6105	1.6059	1.5925	1.5753	1.5582	1.5417
75	1.6888	1.6692	1.6644	1.6503	1.6322	1.6142	1.5966
80	1.7482	1.7272	1.7221	1.7069	1.6873	1.6680	1.6493
85	1.8009	1.7786	1.7732	1.7571	1.7364	1.7161	1.6966
90	1.8361	1.8144	1.8091	1.7933	1.7729	1.7525	1.7331
95	1.8544	1.8337	1.8286	1.8137	1.7944		
96	1.8560	1.8355	1.8305	1.8157	1.7965		
97	1.8569	1.8364	1.8314	1.8166	1.7977		
98	1.8567	1.8361	1.8310	1.8163	1.7976		
99	1.8551	1.8342	1.8292	1.8145	1.7958		
100	1.8517	1.8305	1.8255	1.8107	1.7922		

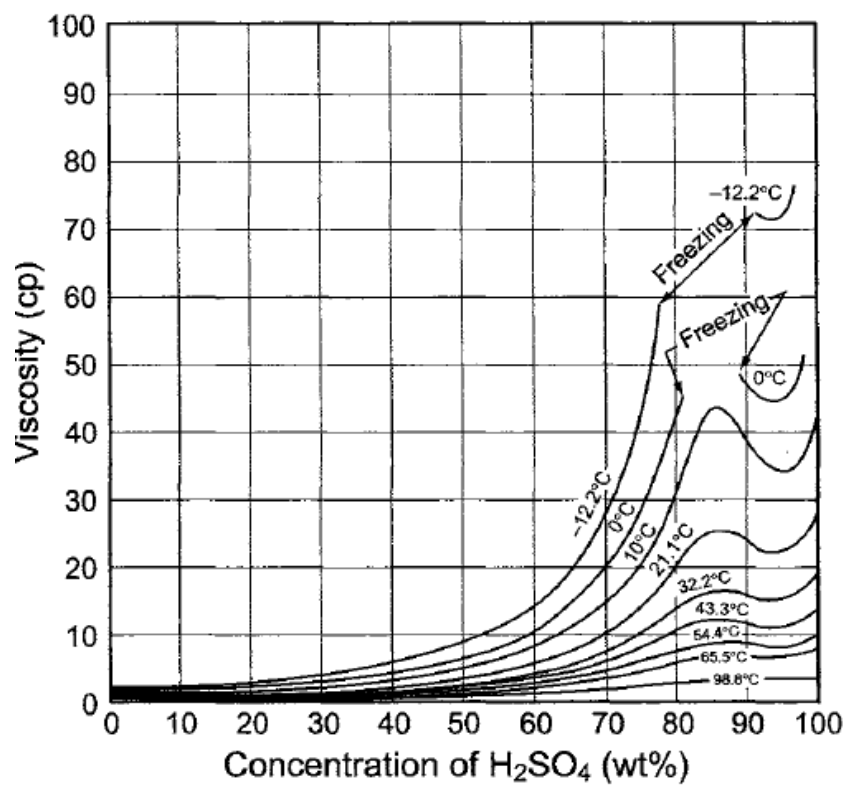


Figura A. 1- Viscosidade da solução de ácido sulfúrico em função da concentração para diferentes temperaturas. ^[3]

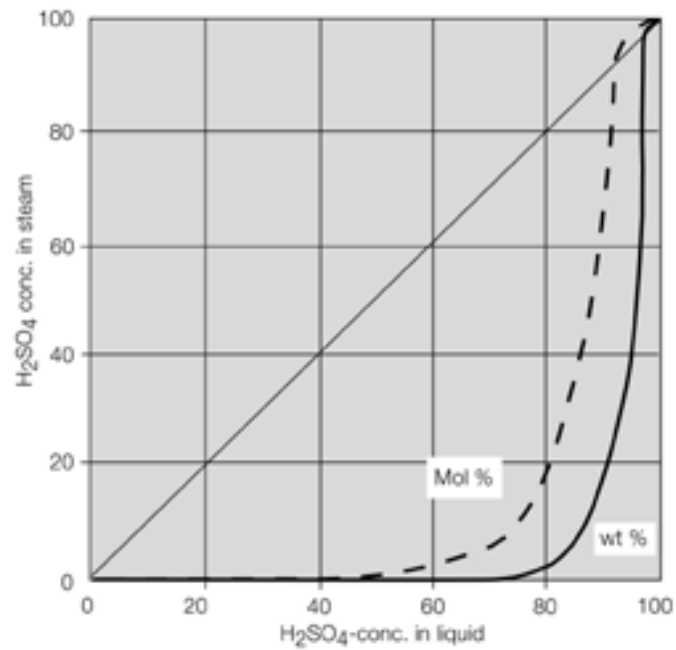


Figura A. 2- Diagrama de Equilíbrio Líquido-Vapor da solução de H_2SO_4 [7]

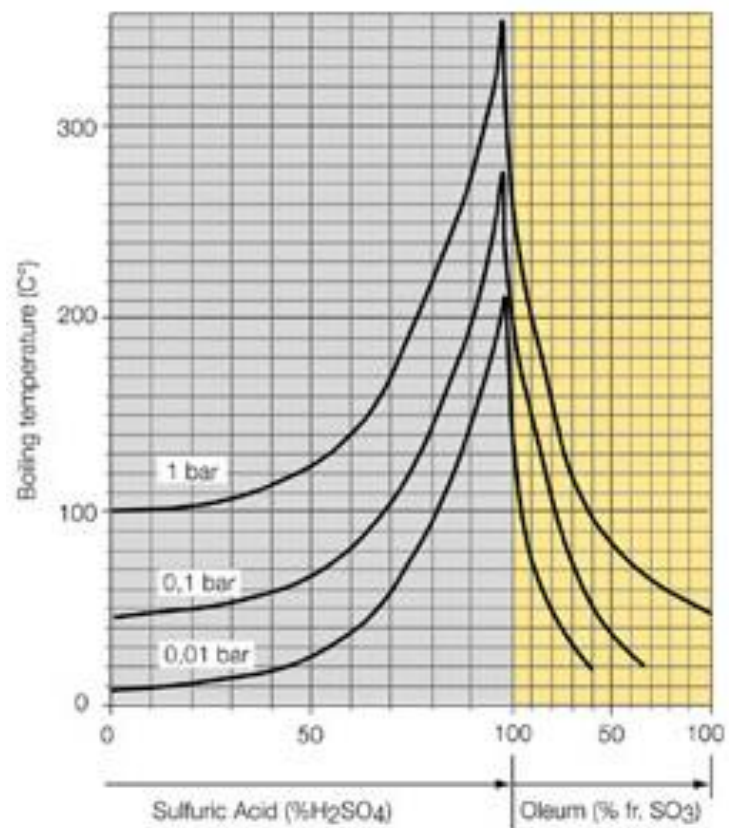


Figura A. 3- Temperatura de ebulição do ácido sulfúrico em função da sua concentração para uma pressão de 1, 0,1 e 0,01 bar. [7]



Figura A. 4- Ponto de Ebulição do ácido sulfúrico sob vácuo utilizando vapor para aquecimento.

[14]

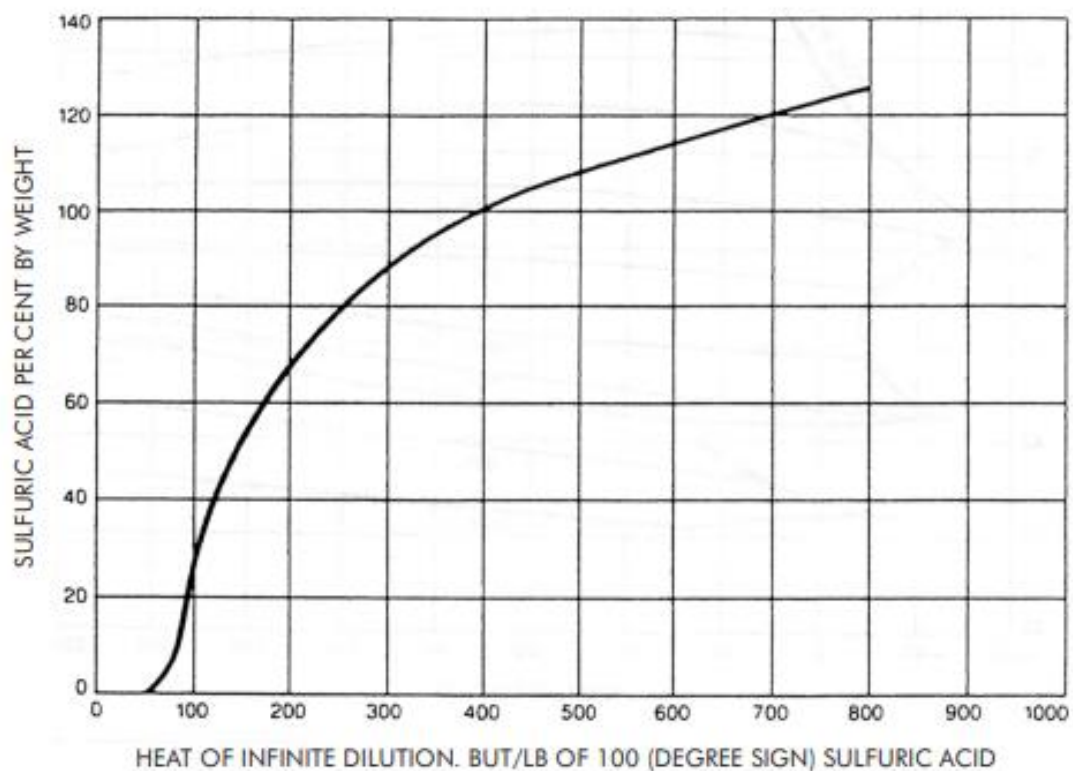


Figura A. 5- Calor de diluição do ácido sulfúrico [7].

Anexo B Curvas de Iso-corrosão para Ácido Sulfúrico

MATERIALS

CORROSION OF PLASTIC MATERIALS IN H_2SO_4

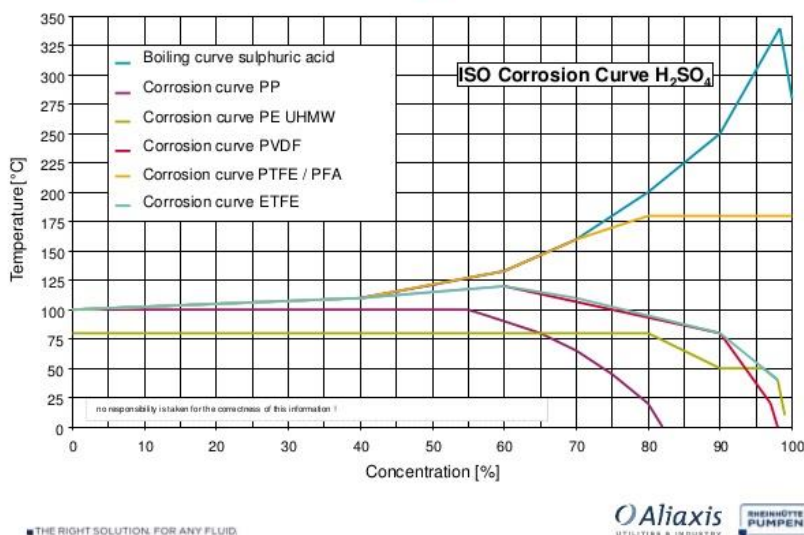


Figura B. 1- Diagrama de iso-corrosão de materiais plásticos com o ácido sulfúrico. [27]

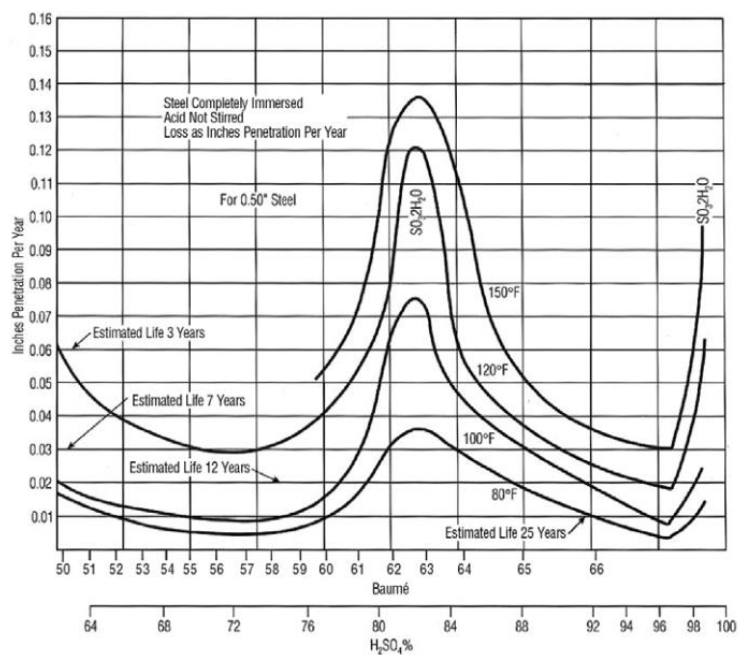


Figura B. 2- Diagrama de iso-corrosão do aço carbono com o ácido sulfúrico. [28]

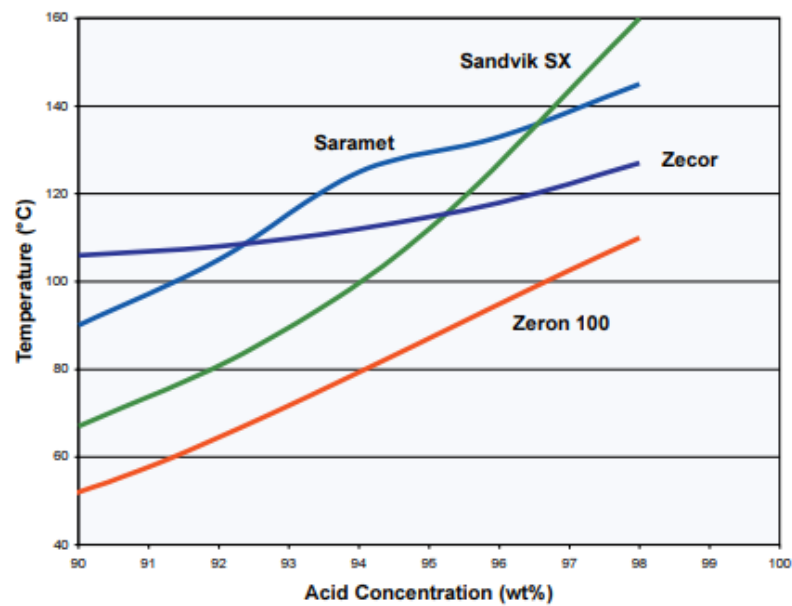


Figura B. 3- Diagrama de iso-corrosão (0,1 mm/ano) de alguns austenitic stainless steels para o ácido sulfúrico. [8]

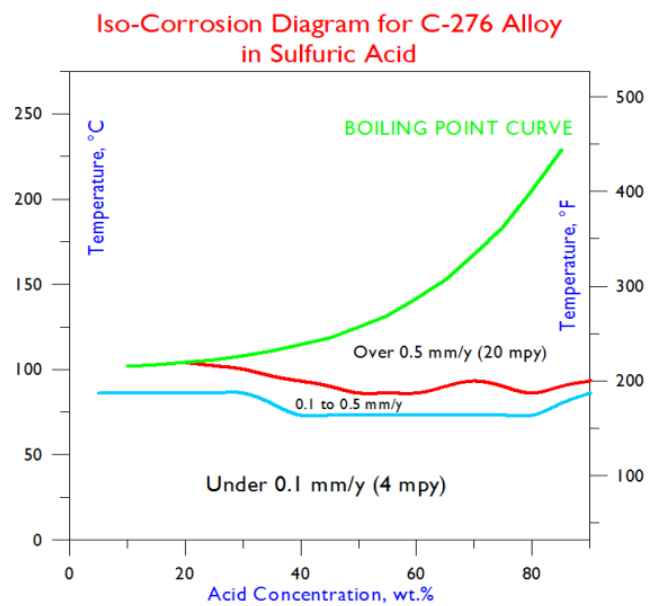


Figura B. 4- Diagrama de iso-corrosão (0,1 mm/ano) do Alloy C-276 para o ácido sulfúrico. [29]

Anexo C Evaporador do Ácido Sulfúrico

Foi feita a simulação do evaporador para determinar a energia necessária para concentrar o ácido sulfúrico a 96 % (m/m) a uma pressão de 100 mbar. Na Figura C.1 pode ver-se o esquema da simulação do evaporador, feita com um *flash*. Obteve-se que a temperatura de ebulição para obter o ácido com uma concentração de 96 % (m/m) são 230 °C. O modelo termodinâmico utilizado é o ELECNRTL.

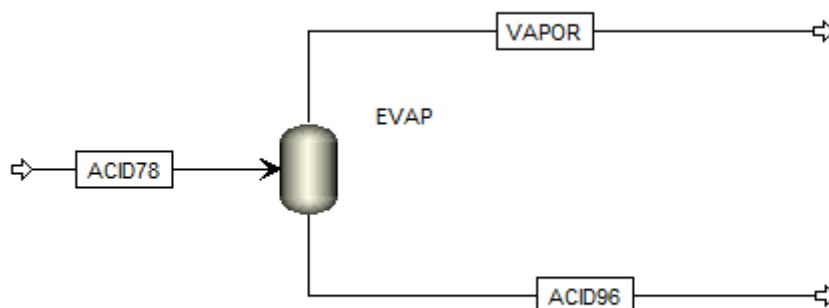


Figura C. 1 -Esquema da simulação do evaporador de ácido sulfúrico para atingir uma concentração de 96 % (m/m).

Foram analisadas duas propostas de reconcentração do ácido sulfúrico diluído em que na proposta A é feita a evaporação sob vácuo sem pré-aquecimento e na proposta B existe um pré-aquecimento até cerca de 75 °C.

Na proposta A, são necessários 106 kW para concentrar 320 kg/h de ácido a uma temperatura de 230 °C e uma pressão de 100 mbar. Como se pode ver na Figura C.2.

Summary	Balance	Phase Equilibrium	Utility Usage	Status
Outlet temperature	230	C		
Outlet pressure	0,1	bar		
Vapor fraction	0,596773			
Heat duty	105,776	kW		
Net duty	105,776	kW		
1st liquid / Total liquid	1			

Figura C. 2 - Resultados da simulação do evaporador de ácido sulfúrico para atingir uma concentração de 96 %(m/m), na proposta A.

Na proposta B, o ácido diluído é pré-aquecido a uma temperatura de cerca de 75 °C antes de entrar no evaporador. Fazendo a simulação do evaporador no AspenPlus®, com o ácido diluído a esta temperatura, obtém-se que são necessários apenas 95 kW para concentrar 320 kg/h de ácido a uma temperatura de 230 °C e uma pressão de 100 mbar, como se pode ver na Figura C.3.

Summary	Balance	Phase Equilibrium	Utility Usage	Status
Outlet temperature	230	C		
Outlet pressure	0,1	bar		
Vapor fraction	0,596773			
Heat duty	95,1179	kW		
Net duty	95,1179	kW		
1st liquid / Total liquid	1			

Figura C. 3 - Resultados da simulação do evaporador de ácido sulfúrico para atingir uma concentração de 96 %(m/m), na proposta B

Pode concluir-se que a integração energética e pré-aquecimento do ácido diluído, diminui a potência necessária no evaporador.

Além do Evaporador, simulou-se também a torre de absorção, devido à necessidade de saber qual seria a temperatura dos vapores que entram no condensador. O esquema da simulação encontra-se na Figura C.4.

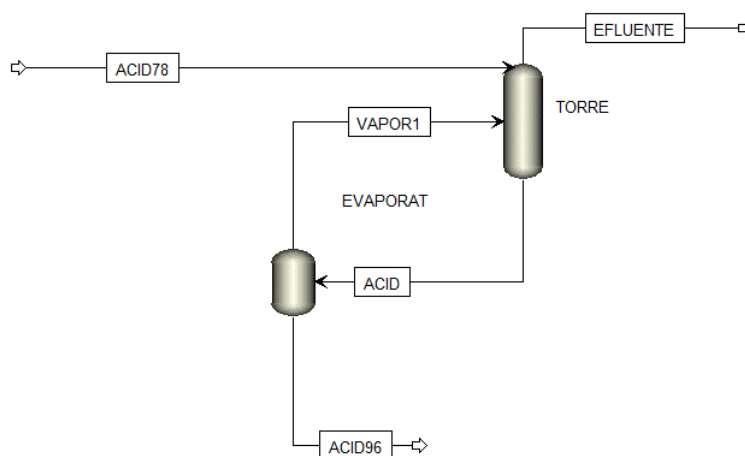


Figura C.4- Esquema da simulação do evaporador de ácido sulfúrico e da torre de absorção, para atingir uma concentração de 96 %(m/m).

Para simular a torre de absorção, visto que características não são conhecidas em qualquer uma das propostas, assumiu-se o tipo de enchimento, Pall-rings de plástico, o diâmetro da torre, 1 m, e ajustou-se a altura de enchimento (2,1 m), de modo a obter uma quantidade de ácido sulfúrico nos vapores quase nula e semelhante à referida nas propostas, inferior a 0,5 %(m/m). Os resultados obtidos encontram-se na Figura C.5 e Figura C.6, obteve-se uma temperatura dos vapores de 112 °C, na proposta A, e 120 °C, na proposta B.

	Units	ACID78	ACID96	VAPOR1	EFLUENTE
Phase: All					
Component Mass Fraction					
H2SO4		0,0029515	0,758837	0,394648	0,00503536
H2O		0,0772687	0,00163986	0,605352	0,994965
CL2		0	0	0	0
H3O+		0,150713	0,0392469	0	0
HSO4-		0,769053	0,200276	0	0
OH-		3,9087e-24	1,5839e-20	0	0
SO4--		1,42965e-05	2,3651e-07	0	0
Mass Flow	KG/HR	320	259,358	110,327	60,6406
Temperature	C	25	230	230	111,804
Pressure	BAR	0,1	0,1	0,1	0,1

Figura C.5- Resultados da simulação do evaporador de ácido sulfúrico e torre de absorção, para atingir uma concentração de 96 %(m/m), na proposta A.

	Units	ACID78	ACID96	VAPOR1	EFLUENTE
Phase: All					
Component Mass Fraction					
H2SO4		0,0126469	0,758837	0,394648	0,00404889
H2O		0,0790507	0,00163986	0,605352	0,995951
CL2		0	0	0	0
H3O+		0,148831	0,0392469	0	0
HSO4-		0,759463	0,200276	0	0
OH-		9,4327e-22	1,5839e-20	0	0
SO4--		8,31156e-06	2,3651e-07	0	0
Mass Flow	KG/HR	320	259,42	96,7828	60,5783
Temperature	C	75	230	230	120,921
Pressure	BAR	0,1	0,1	0,1	0,1

Figura C.6- Resultados da simulação do evaporador de ácido sulfúrico e torre de absorção, para atingir uma concentração de 96 %(m/m), na proposta B.

Anexo D Modelo Termodinâmico para o Sistema Ácido Sulfúrico/Água

Com o objetivo de encontrar evidências de que o modelo ELECNRTL é adequado para simular as propriedades físicas do ácido sulfúrico simulou-se em AspenPlus® o diagrama T-xy para o sistema binário água/ácido sulfúrico a 100 mbar, que se encontra na Figura D.1.

Comparando este diagrama com a Figura A.3 do Anexo A, onde se pode ver o gráfico da temperatura de ebulição do ácido sulfúrico em função da sua concentração a 100 mbar, encontrado na literatura, verifica-se que as curvas são semelhantes.

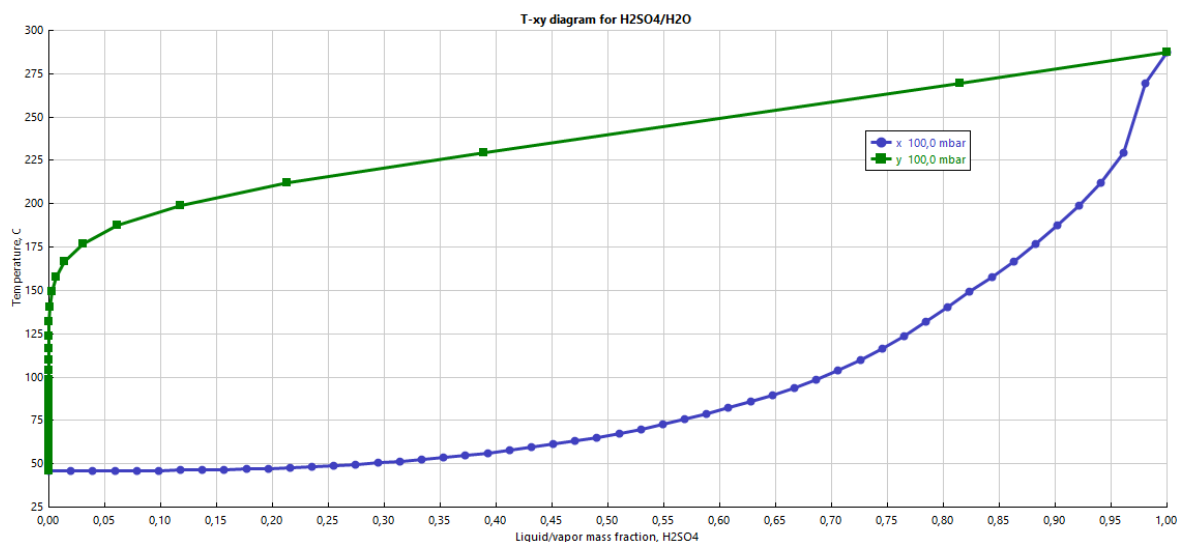


Figura D. 1- Diagrama T-xy para o sistema binário água/ácido sulfúrico sob vácuo ($P=100$ mbar).

O gráfico seguinte apresenta a laranja a curva de pontos experimentais da massa específica do ácido sulfúrico em função da sua concentração, a 20 °C (valores obtidos na literatura, na Tabela A.1); A azul estão representados pontos da massa específica do ácido sulfúrico em função da sua concentração, a 20 °C, obtidos por simulação no AspenPlus® com o modelo ELECNRTL. Como se pode verificar as duas curvas estão sobrepostas e, por isso, o modelo é adequado para simular a massa específica do ácido.

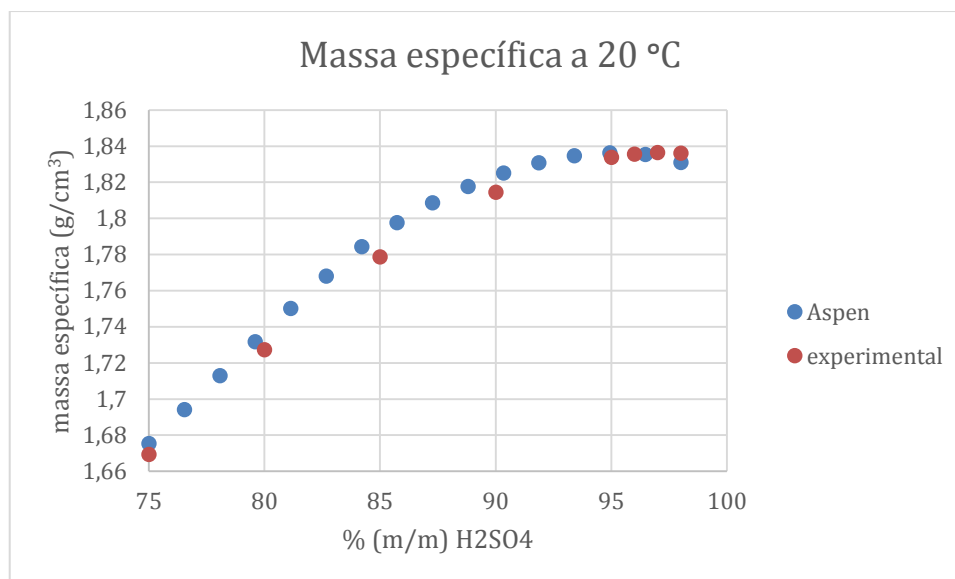


Figura D.2 - Massa específica do ácido sulfúrico em função da sua concentração a 20 °C e 1 atm. A laranja é a curva de pontos experimentais da Tabela A.1. e a azul os pontos foram obtidos por simulação no AspenPlus® com o modelo ELECNRTL.

Anexo E Modelo Termodinâmico para o Sistema Amoníaco/Ar/Água

O modelo termodinâmico usado para a simulação da absorção do amoníaco foi o NRTL. Na Figura E.1 encontra-se o gráfico do equilíbrio líquido-vapor do sistema binário amoníaco e água. Os pontos são valores experimentais da base de dados do NIST disponível no AspenPlus® e as linhas são simuladas pelo modelo NRTL. Como se pode ver este modelo ajusta-se bem aos pontos experimentais.

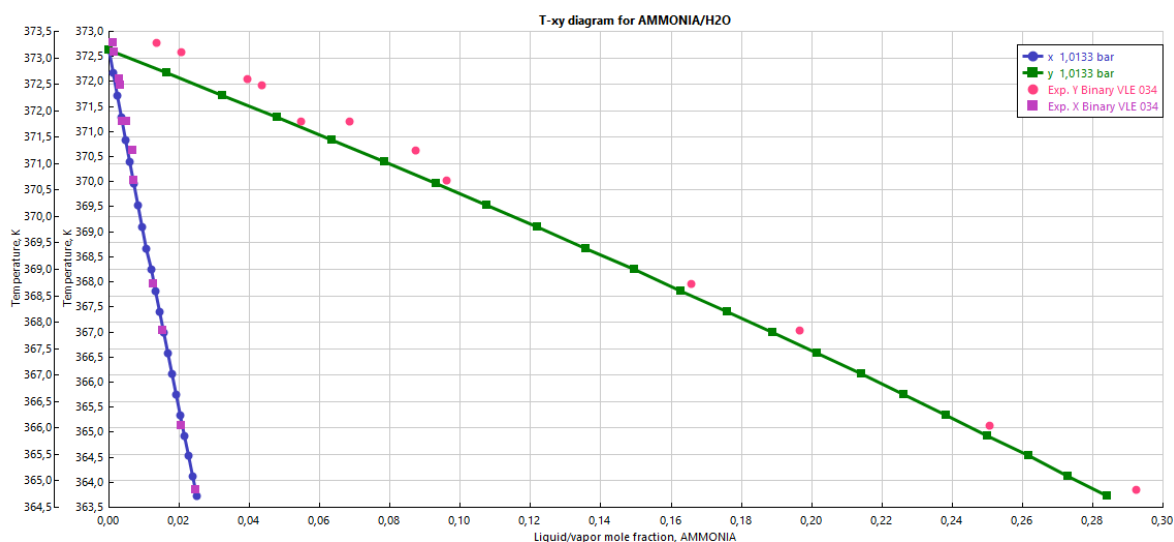


Figura E. 1- Equilíbrio líquido-vapor do sistema binário amoníaco e água, os pontos são valores experimentais e as linhas são valores simulados pelo modelo NRTL.

Na Tabela E.1, encontram-se os valores da difusividade do amoníaco, comparando os valores da simulação do vendedor e os valores simulados no AspenPlus®, verifica-se que no caso do gás existe um erro de 1 % e no caso do líquido de 11 %.

Tabela E. 1-Difusividades do amoníaco na água e no ar a 20 °C e 1,013 bar: valores dados pelo vendedor do enchimento e valores obtidos pela simulação em AspenPlus®.

	Valores Aspen	Valores Vendedor
T (° C)	20	20
P (atm)	1	1
$D_G \times 10^5$ (m ² /s)	2,33	2,36
$D_L \times 10^9$ (m ² /s)	2,21	1,99

Anexo F Composição do Cloro

O cloro é produzido no compartimento anódico dos eletrolisadores de HCl e sai saturado em água e gás clorídrico sendo arrefecido e seco antes de ser comprimido e liquefeito.

À saída da eletrólise, o cloro é arrefecido, com água de arrefecimento até uma temperatura de cerca de 40 °C, no permutador de calor 1, para o vapor de água condensar solubilizando o gás clorídrico. De seguida, o cloro é novamente arrefecido num segundo permutador a uma temperatura de 15 °C, onde mais uma porção do vapor de água condensa solubilizando o gás clorídrico. Recorreu-se à seguinte simulação em AspenPlus® para determinar a composição da corrente de cloro que dá entrada na fase de secagem, torre de absorção, visto que não existem dados de análise a esta corrente. O método termodinâmico escolhido foi o ELECNRTL.

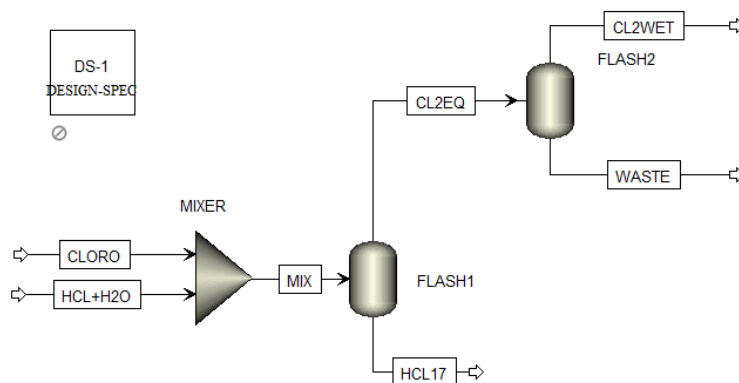


Figura F. 1- Esquema da simulação para obter a composição do cloro após o arrefecimento que se segue à eletrólise do ácido clorídrico.

O primeiro *flash* pretende simular as correntes resultantes da eletrólise no lado do anólito. Sendo que a corrente HCL17 representa o anólito resultante da eletrólise com uma concentração de HCl de cerca de 18 %(m/m) e a corrente CL2EQ representa a corrente de cloro resultante contendo vapor de água e HCl com a composição em equilíbrio com a solução. O segundo flash pretende representar o arrefecimento do cloro que se segue à eletrólise, com condensação de água e HCL. A corrente CL2WET é a corrente de cloro arrefecida e que prossegue para a fase de secagem com ácido sulfúrico.

O *design specification* fixa o caudal do componente cloro em CL2WET no mesmo valor do caudal cloro medido pelo caudalímetro na liquefação (cloro seco).

Com o objetivo de analisar se a carga da eletrólise tem influência na composição do cloro produzido, fez-se uma análise de sensibilidade em AspenPlus®. Variou-se o caudal de cloro teórico, CLORO, que é diretamente proporcional à carga da eletrólise, de modo a estudar o efeito na composição mássica de cloro da corrente de que prossegue para a secagem, CL2WET. Verificou-se que há uma variação de cerca de 0,02 % que pode considerar-se desprezável.

Para o caso do cloro proveniente da eletrólise da salmoura fez-se uma simulação semelhante de modo a obter a composição do cloro após o arrefecimento, como se pode ver na Figura F.2. O primeiro *flash* pretende simular as correntes resultantes da eletrólise no lado do anólito. Sendo que a corrente SALMOU representa o anólito resultante da eletrólise e a corrente CL2 representa a corrente de cloro resultante contendo vapor de água e sais com a composição em equilíbrio com a solução. O segundo flash pretende representar o arrefecimento do cloro que se segue à eletrólise, com condensação de água e sais. A corrente CL2WET é a corrente de cloro arrefecida e que prossegue para a fase de secagem com ácido sulfúrico.

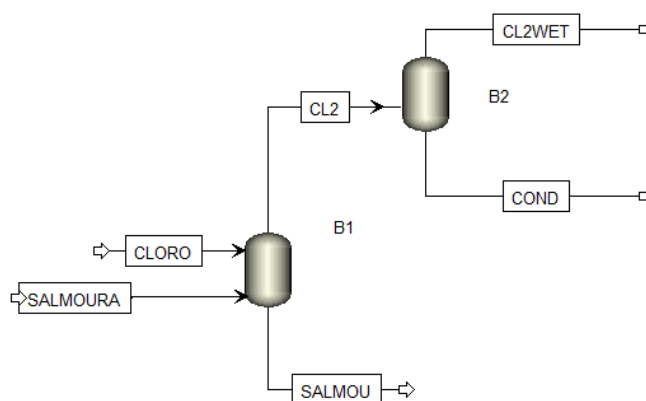


Figura F.2- Esquema da simulação para obter a composição do cloro após o arrefecimento que se segue à eletrólise da Salmoura.

Anexo G Permutadores de Calor

Neste Anexo apresentam-se os resultados das simulações de alguns dos permutadores de calor existentes nos processos das propostas de reconcentração do ácido sulfúrico analisadas, proposta A e proposta B.

Permutador de Calor para Arrefecimento do Ácido Concentrado

Foi simulado em AspenPlus® o permutador para arrefecimento do ácido concentrado de 230 para 40 °C, no caso da proposta A. Na Figura G.1 pode ver-se o esquema da simulação.

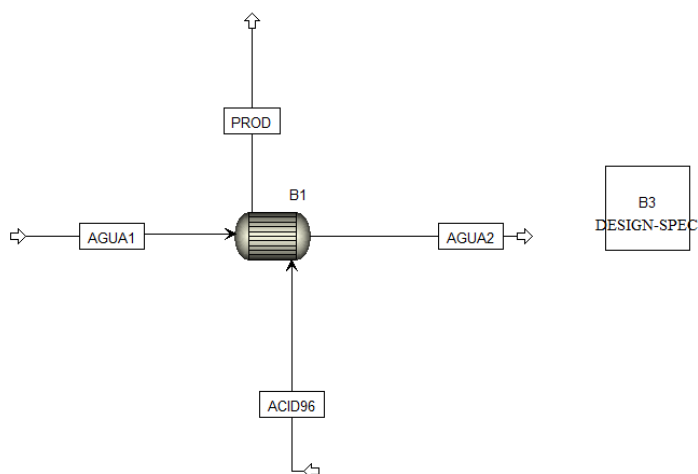


Figura G.1-Esquema da Simulação do Permutador para arrefecimento do ácido concentrado de 230 para 40 °C na proposta A.

Calculou-se a quantidade mínima de água gelada necessária para que o ácido arrefeça até uma temperatura de 40 °C. Este valor é determinado pelo bloco B3, variando o caudal de água gelada, AGUA1, considerando que a água sofre uma variação de temperatura máxima de 8 °C. Obteve-se uma potência necessária de 26 kW (Figura G.3) e um caudal de 2826 kg/h (2,8 m³/h), como se pode ver na Figura G.2.

	Variable	Initial value	Final value	Units
►	MANIPULATED	2818,5	2826,39	KG/HR
►	TEMP	40,5581	40,0023	C

Figura G.2- Caudal mínimo de água de arrefecimento para arrefecimento do ácido concentrado de 230 para 40 °C, na proposta A

Heatx results					
Calculation Model: Shortcut					
Inlet			Outlet		
Hot stream:	ACID962		PROD		
Temperature:	230	C	40,0038	C	
Pressure:	4,01325	bar	4,01325	bar	
Vapor fraction:	0		0		
1st liquid / Total liquid	1		1		
Cold stream:	AGUA1		AGUA2		
Temperature:	30	C	38	C	
Pressure:	5,01325	bar	5,01325	bar	
Vapor fraction:	0		0		
1st liquid / Total liquid	1		1		
Heat duty:	26,2317	kW			

Figura G.3-Resultados da simulação do permutador para arrefecimento do ácido concentrado de 230 para 40 °C na proposta A.

Condensador

Simulou-se a condensação e arrefecimento dos vapores resultantes da evaporação do ácido das duas propostas. Essencialmente para ver qual seria a diferença na área dos permutadores de calor visto que na proposta A é utilizada água gelada e na proposta B é utilizada água de arrefecimento.

Na proposta A, 59 kg/h de vapores, com uma concentração de 0,5 %(m/m) de ácido sulfúrico, são condensados, no condensador, e depois arrefecidos até uma temperatura de 18 °C, no permutador de calor do destilado. São utilizados 11 m³/h de água gelada nas duas operações, no entanto não se conhecem os caudais de água em cada um dos permutadores, nem a temperatura final após a condensação.

Os vapores libertados no evaporador, que se encontram à temperatura de ebulição do ácido a 96 %(m/m) (230 °C), sobem pela torre de enchimento, em contracorrente com o ácido a 78 %(m/m), que é alimentado com uma temperatura de 25 °C. Após este contacto, os vapores deixam a torre pelo seu topo a uma temperatura de cerca de 112 °C.

Fez-se a simulação do condensador considerando que, tal como na proposta B o arrefecimento é até 40 °C, obteve-se uma área de transferência de calor de 0,71 m² (Figura G.5) e uma potência de 40 kW (Figura G.4). O caudal de água gelada necessário, considerando uma variação de temperatura de 5 °C, são 7,0 m³/h. No permutador de

calor do destilado, considerou-se que o arrefecimento é de 40 a 18 °C e obteve-se uma área de transferência de calor de 0,08 m² (Figura G.7) e uma potência de 1,5 kW (Figura G.6). O caudal de água gelada necessário, considerando uma variação de temperatura de 5 °C, são 0,25 m³/h.

No total, a condensação e arrefecimento dos vapores de 112 para 18 °C com água gelada requer uma área de transferência de calor de 0,79 m² e uma potência de 41 kW. O caudal de água gelada necessário, considerando uma variação de temperatura de 5 °C, são 7,3 m³/h.

Na proposta B, para condensar e arrefecer 60 kg/h de vapores, com uma concentração de 0,3 %(m/m) de ácido, até uma temperatura de 40 °C, é referido que são necessários 7,5 m³/h de água de arrefecimento.

Os vapores libertados no evaporador, que se encontram à temperatura de ebulição do ácido a 96 %(m/m) (230 °C), sobem pela torre de enchimento, em contracorrente com o ácido a 78 %(m/m), que é alimentado com uma temperatura de 75 °C. Após este contacto, os vapores deixam a torre pelo seu topo a uma temperatura de cerca de 120 °C.

Feita a simulação do condensador, obtém-se que são necessários 3,6 m³/h de água de arrefecimento, respeitando uma variação de temperatura de 10 °C. Isto corresponde a uma área de transferência de calor de cerca de 1,3 m² (Figura G.7), maior que na proposta A, e uma potência de 41 kW (Figura G.6).

Proposta A

Heatx results

Calculation Model: Shortcut

	Inlet		Outlet	
Hot stream:	VAPOR		COND	
Temperature	112	C	40	C
Pressure	0,1	bar	0,1	bar
Vapor fraction	0,97141		0	
1st liquid / Total liquid	1		1	
Cold stream	AGUA1		AGUA2	
Temperature	5	C	9,90542	C
Pressure	4,01325	bar	4,01325	bar
Vapor fraction	0		0	
1st liquid / Total liquid	1		1	
Heat duty	40,02	kW		

Figura G.4-Condensação dos vapores da proposta A, de 112 para 40 °C.

Exchanger details

▶ Calculated heat duty	40,02	kW
▶ Required exchanger area	0,708952	sqm
▶ Actual exchanger area	0,708952	sqm
▶ Percent over (under) design	0	
▶ Average U (Dirty)	0,0203019	cal/sec-sqcm-K
▶ Average U (Clean)		
▶ UA	143,931	cal/sec-K
▶ LMTD (Corrected)	66,4111	C
▶ LMTD correction factor	1	
▶ Thermal effectiveness		
▶ Number of transfer units		

Figura G.5- Área de transferência de calor necessária para a condensação dos vapores, na proposta A.

Heatx results

Calculation Model:

	Inlet		Outlet	
Hot stream:	VAPOR		COND	
Temperature:	40	C	18,1077	C
Pressure:	0,1	bar	0,1	bar
Vapor fraction:	0		0	
1st liquid / Total liquid	1		1	
Cold stream:	AGUA1		AGUA2	
Temperature:	5	C	10	C
Pressure:	4,01325	bar	4,01325	bar
Vapor fraction:	0		0	
1st liquid / Total liquid	1		1	
Heat duty:	1,45686		kW	

Figura G.6- Arrefecimento no permutador de calor do destilado, na proposta A, de 40 para 18 °C

Exchanger details

Calculated heat duty:	1,45686	kW
Required exchanger area:	0,0839973	sqm
Actual exchanger area:	0,0839973	sqm
Percent over (under) design:	0	
Average U (Dirty):	0,0203025	cal/sec-sqcm-K
Average U (Clean):		
UA:	17,0536	cal/sec-K
LMTD (Corrected):	20,4042	C
LMTD correction factor:	1	
Thermal effectiveness:		
Number of transfer units:		

Figura G.7- Área de transferência de calor necessária para o arrefecimento no permutador de calor do destilado, na proposta A.

Proposta B

Heatx results

Calculation Model: Shortcut

	Inlet		Outlet	
Hot stream:	VAPOR		COND	
Temperature	120	C	40	C
Pressure	0,1	bar	0,1	bar
Vapor fraction	0,984083		0	
1st liquid / Total liquid	1		1	
Cold stream	AGUA1		AGUA2	
Temperature	30	C	39,9159	C
Pressure	5,01325	bar	5,01325	bar
Vapor fraction	0		0	
1st liquid / Total liquid	1		1	
Heat duty	41,2454			kW

Figura G.8-Premutador para arrefecimento do ácido concentrado até 40 °C na proposta B

Exchanger details

▶ Calculated heat duty	41,2454	kW
▶ Required exchanger area	1,25004	sqm
▶ Actual exchanger area	1,25004	sqm
▶ Percent over (under) design	0	
▶ Average U (Dirty)	0,0203019	cal/sec-sqcm-K
▶ Average U (Clean)		
▶ UA	253,782	cal/sec-K
▶ LMTD (Corrected)	38,8179	C
▶ LMTD correction factor	1	
▶ Thermal effectiveness		
▶ Number of transfer units		

Figura G.9-Área de transferência de calor necessária para a condensação e arrefecimento dos vapores da proposta B